



**ORIGINE DE L'ENRICHISSEMENT EN I-ÉGP DES CHROMITITES DU COMPLEXE DE  
STILLWATER, MONTANA, ÉTATS-UNIS**

**par Laurène-Marie Wavrant**

**Thèse présentée à l'Université du Québec à Chicoutimi en vue de l'obtention du grade de  
Philosophiæ doctor en Sciences de la Terre et de l'Atmosphère**

Québec, Canada

© Laurène-Marie Wavrant, 2017

## RÉSUMÉ

Les chromitites sont présentes dans deux contextes géologiques: soit en contexte océanique (chromitites d'ophiolites) soit dans un contexte continental (chromitites d'intrusions litées). L'objectif de cette étude est d'étudier les chromitites d'intrusions litées. Dans ces intrusions litées, de fortes teneurs en ÉGP (Éléments du Groupe du Platine : Os, Ir, Ru, Rh, Pt et Pd) sont associées aux horizons de chromitites ce qui porte à croire que la chromite joue un rôle très important dans la concentration des ÉGP en général, et de l'Os, de l'Ir et du Ru en particulier (I-ÉGP = ÉGP du groupe de l'Ir). Ces I-ÉGP sont présents sous la forme de MGP (Minéraux du Groupe du Platine: principalement la laurite [Ru, Os] S<sub>2</sub>) généralement inclus dans les chromites.

Différents modèles ont été proposés pour expliquer l'enrichissement en I-ÉGP des chromitites: 1) les laurites co-cristallisent avec les chromites; 2) les laurites sont formées par la désulfurisation des sulfures et la remobilisation du Pd et du Pt par les liquides tardi à post-magmatiques et; 3) les laurites sont formées par diffusion des I-ÉGP des chromites vers les sulfures de métaux communs transformant ces derniers en laurites.

Afin d'étudier l'enrichissement en I-ÉGP des chromitites du Complexe de Stillwater, les sulfures interstitiels de 5 échantillons ont été caractérisés au MEB dans le but de vérifier la présence d'ÉGP dans la composition des sulfures de métaux communs ou bien sous forme de MGP associés à ces sulfures. Ces observations ont permis de mettre en évidence la présence de MGP composés principalement de Pd, Pt et Rh, en inclusion dans les sulfures. Les phases enrichies en I-ÉGP sont, quant à elles, principalement présentes en inclusion dans les chromites et, dans de rares cas, en inclusions dans les sulfures interstitiels aux chromites.

Les assemblages de sulfures interstitiels observés sont principalement composés de pentlandites (Pn) suivis en abondance par les heazlewoodites (Hz), puis par les millérites (Mill) et plus rarement par les chalcopyrites (Ccp). La présence d'exsolutions de Hz et de Mill ou de Ccp dans les Pn met en évidence l'altération subie par ces sulfures. De plus, l'étude des compositions chimiques des sulfures montre la perte de Fe et de S. Nous proposons que les ÉGP se sont enrichis dans les sulfures de métaux communs pendant la phase magmatique de la formation du Complexe de Stillwater tandis que les processus post-magmatiques, tels que le métamorphisme au faciès des schistes verts subi par le complexe, ont provoqué la désulfurisation des sulfures et la concentration des ÉGP sous la forme de MGP.

La présence d'I-ÉGP contenus dans les MGP en inclusions dans les chromites des chromitites des larges intrusions litées nous permettra d'utiliser le système isotopique Re-Os. En effet, la particularité de ce couple réside dans le comportement compatible de l'Os et incompatible du Re. Le rapport élémentaire Re/Os subira donc un fort fractionnement lors de la formation des magmas, d'où la production de rapports isotopiques radiogéniques par rapport au manteau selon la loi de désintégration radioactive. Ainsi le système isotopique Re-Os est un outil puissant pour le traçage de matériaux crustaux.

Un total de 150 laurites provenant de 30 échantillons ont été analysées pour les compositions isotopiques d'O<sub>s</sub>. Les  $\gamma$ O<sub>s</sub> obtenus sont variables allant de sub-chondritique à supra-chondritique, et sont étonnamment variables à l'échelle de la lame mince ( $\gamma$ O<sub>s</sub> = -2 à 7). Cette observation implique que malgré leur forme automorphe, les laurites ne sont plus à l'équilibre entre elles, ce qui soulève la question de la représentativité des  $\gamma$ O<sub>s</sub> obtenus à partir des concentrés de chromites ou à partir des analyses sur roches totales. Les variations enregistrées lors des analyses in situ suggèrent le mélange de deux composants. Le premier est chondritique à sub-chondritique et implique une source dérivée du manteau. Le second est supra-chondritique et implique une composante crustale.

Afin d'expliquer les variations observées, nous proposons que les laurites sont les produits de la transformation des sulfures de métaux communs suite à la diffusion des I-ÉGP, initialement dans les chromites, vers les sulfures. Ainsi, les  $\gamma$ O<sub>s</sub> sub-chondritiques reflètent une signature dérivée des chromites tandis que les  $\gamma$ O<sub>s</sub> supra-chondritiques représentent la signature des sulfures.

## REMERCIEMENTS

*Et bien, qui l'eût cru... me voilà arrivée à la fin du parcours. Un parcours certes chaotique, mais tellement enrichissant tant d'un point de vue intellectuel que personnel.*

*Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice Sarah-Jane Barnes de m'avoir fait confiance il y a un peu plus de 5 ans en me proposant ce projet de doctorat. Ce fut un honneur d'avoir pu travailler à ses côtés.*

*Je tiens également à remercier mon co-directeur Philippe Pagé. Mille fois merci pour nos interminables discussions et pour tes innombrables questions qui ont tant fait avancer ce projet.*

*Je voudrais également remercier Dany Savard pour son aide précieuse au cours du développement de la méthode analytique. Merci de m'avoir aidée à trouver des solutions de secours après les soucis techniques (RIP HPA).*

*Merci à André Poirier pour sa collaboration au développement de la technique analytique à Montréal.*

*Je remercie tout particulièrement Norm Pearson et Bill Griffin de m'avoir permise de travailler avec eux à Sydney. Ce fut un grand honneur de bénéficier de leurs connaissances.*

*Je tiens également à remercier tous mes amis qui ont été présents au cours de ce projet.*

*Merci à Carole, qui malgré la distance a été d'un soutien sans failles.*

*Merci à Rose-Anne, Lou, Véro, Alex, Mary-O, Karo, vous avez été de véritables rayons de soleil au cours de ces années! 1000 fois merci!!!*

*Merci à l'équipe du Cambio de m'avoir soutenu au cours de cette dernière année. Rosalie, Virginie, Magalie, Sab, Alexis, Geneviève et Guillaume (!!) vous avez été une vraie bouffée d'air frais.*

*Un merci tout particulier à Marie-Pier pour nos journées d'étude, ce fut un réel plaisir de partager ces moments avec toi, 1000 fois merci pour tes encouragements et tes précieux conseils.*

*Enfin, merci à ma famille pour leur soutien malgré la distance. Un grand merci tout particulier à toi Maman, ma supportrice des premières heures. Merci d'avoir cru en moi, de ne m'avoir jamais laissé tomber, ton soutien m'aura permis d'aller jusqu'au bout. 10000 fois merci!!!*

*Pour finir, je tiens à dédier cette thèse de doctorat à mon Père parti bien trop tôt.*

***“Face à la roche, le ruisseau l’emporte toujours, non pas par la force mais par la persévérance.”***

H. Jackson Brown



## TABLE DES MATIÈRES

### **Chapitre1: Introduction**

1.1. Introduction	1
1.2. Contexte général	1
1.3. Problématique	4
1.3.1. Concepts élémentaires	5
1.3.1.1. Processus de formation des chromitites	5
1.3.1.2. Comportement géochimique des Éléments du Groupe du Platine (ÉGP)	13
1.3.1.3. Le couple Re-Os	18
1.3.2. Objectifs	24
1.3.3. Méthodologie	25
1.3.3.1. Choix de l'étude	25
1.3.3.2. Étude des compositions isotopiques d'Os	25
1.3.3.3. Étude des compositions en ÉGP des sulfures interstitiels des chromitites	26
1.4. Géologie du Complexe de Stillwater	26
1.4.1. Contexte géologique	27
1.4.2. Stratigraphie	29
1.4.3. Caractéristiques des chromitites du Complexe de Stillwater	31
1.5. Plan de la thèse	32

### **Chapitre 2: Étude des sulfures interstitiels des chromitites du Complexe de Stillwater**

2.1. Introduction	34
2.2. Présentation des échantillons et techniques analytiques	42

2.3. Description pétrographique et identification des sulfures _____	45
2.4. Description pétrographique et minéralogique des phases porteuses d'ÉGP _____	51
2.4.1. Description pétrographique _____	51
2.4.2. Description minéralogique _____	53
2.4.2.1. Alliages de Pd _____	53
2.4.2.2. Laurites _____	54
2.4.2.3. Autres phases porteuses d'ÉGP _____	54
2.5. Interprétation et discussion _____	57
2.5.1. Les phases porteuses d'ÉGP _____	57
2.5.2. Perte en Fe et en S dans les sulfures _____	58
2.5.3. Modification des compositions des sulfures _____	61
2.5.3.1. Pendant le refroidissement du complexe _____	62
2.5.3.2. Modification des sulfures au cours du métamorphisme _____	64
2.5.4. Modèle de l'enrichissement en ÉGP des chromitites du Complexe de Stillwater _____	67
2.6. Conclusions _____	68

### **Chapitre 3: Analyses des compositions isotopiques d'Osmium**

3.1. Introduction _____	71
3.2. Historique du développement analytique des compositions isotopiques d'Os _____	72
3.2.1. Spectrométrie de masse _____	72
3.2.2. Technique de digestion des échantillons _____	76
3.3. Développement de la méthode du « Sparging » couplée à un spectromètre de masse à torche plasma de haute résolution (HR-ICP-MS) _____	77
3.3.1. Instrumentation et matériel utilisé _____	77
3.3.2. Réactifs utilisés _____	78
3.3.2.1. Acides et purification _____	78

3.3.2.2. Solution standard	79
3.3.3. Matériaux de références et échantillons utilisés	79
3.3.4. Calibration du traceur isotopique	81
3.3.5. « Sparging » de l'Os	82
3.3.5.1. Préparation des échantillons	82
3.3.5.2. Digestion et dilution isotopique	82
3.3.5.3. Analyses des teneurs en Os et des compositions isotopiques d'Os par « Sparging » de l'OsO <sub>4</sub>	84
3.3.6. Traitement des données	89
3.3.6.1. Correction du biais de masse	89
3.3.6.2. Correction des interférences isobariques	91
3.3.6.3. Blancs de chimie	92
3.3.6.4. Effet de mémoire	93
3.3.6.5. Correction du traceur isotopique	94
3.3.7. Résultats et discussion	96
3.3.7.1. Reproductibilité	96
3.3.7.2. Résultats des expériences sur les matériaux de références	97
3.3.7.3. Résultats des expériences sur les chromites du Complexe de Stillwater	103
3.3.7.4. Résultats des expériences sur les sulfures massifs du Complexe du Lac des Îles	111
3.4. Conclusions	114

## **Chapitre 4: *In situ* Determination of Os Isotopes of Laurites from Chromite Layers of the Stillwater Complex, Montana: Implications for the Origin of Laurite and the Representativeness of Whole Rock $\gamma$ Os.**

4.1. Abstract	120
4.2. Introduction	121

4.3. Geological setting	125
4.3.1. Geology of the Stillwater Complex	125
4.3.2. Chromitites	127
4.3.3. Laurites	128
4.4. Methodology	128
4.5. Results	130
4.6. Discussion	138
4.6.1. Previous studies using <i>in situ</i> Os	138
4.6.2. Comparison with Os isotopes from other chromitites	139
4.6.3. Models for the formation of laurite	142
4.6.3.1. Laurites represents various mantle source	143
4.6.3.2. Laurites formed from variably contaminated magma	145
4.6.3.3. Laurites have been affected by late magmatic fluids	147
4.6.3.4. Laurites resulting by diffusive exchange of Base Metal Sulfide	149
4.7. Concluding remarks	152
4.8. References	155

## **Chapitre5: Discussion et conclusions générales**

5.1. Introduction	172
5.2. Analyses des compositions isotopiques d'Os	173
5.2.1. Description de la méthode de « Sparging »	173
5.2.1.1. Analyses des teneurs en Os et des compositions isotopiques d'Os	174
5.2.1.2. Avantages	175
5.2.1.3. Inconvénients	175
5.2.2. Analyses des compositions isotopiques d'Os par LA-MC-ICP-MS	176

5.3. Modèles de formation des laurites	176
5.3.1. Enrichissement en I-ÉGP des chromitites	177
5.3.2. Formation et percolation du liquide sulfuré	178
5.3.3. Recristallisation des chromites	178
5.3.4. Événements post-magmatiques	180
5.4. Intérêts de l'étude	181
<b>Références Bibliographiques</b>	<b>183</b>

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre 1:

<u>Figure 1.1.:</u> Diagramme ternaire $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - $\text{SiO}_2$ .	6
<u>Figure 1.2.:</u> Variation des teneurs en Cr en fonction de la température et de la $f\text{O}_2$ .	8
<u>Figure 1.3.:</u> Diagramme de phase Olivine-Quartz-Chromite.	9
<u>Figure 1.4.:</u> Profils des ÉGP normalisés au manteau primitif des chromitites podiformes de l'ophiolite de Thetford Mines et des chromitites stratiformes du Complexe de Stillwater.	16
<u>Figure 1.5.:</u> Schéma représentant les compositions isotopiques en $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des différents réservoirs.	22
<u>Figure 1.6.:</u> Structure du Complexe de Stillwater.	28

### Chapitre 2:

<u>Figure 2.1.:</u> Abondance des sulfures interstitiels dans les chromitites G et H.	36
<u>Figure 2.2.:</u> Nature et abondance relative des inclusions de sulfures et de MGP observés dans les chromites des chromitites du Complexe de Stillwater.	39
<u>Figure 2.3.:</u> Proportions des phases porteuses d'ÉGP interstitielles.	40
<u>Figure 2.4.:</u> Carte géologique du Complexe de Stillwater (Montana, États-Unis).	43
<u>Figure 2.5.:</u> Proportions de phases observées dans les phases interstitielles des chromitites du Complexe de Stillwater.	46
<u>Figure 2.6.:</u> Images en électrons rétrodiffusés illustrant l'emplacement des sulfures dans les chromitites.	48

<u>Figure 2.7.:</u> Compilation du nombre des différentes phases porteuses d'ÉGP observées dans les phases interstitielles aux chromites sur l'ensemble des chromitites du Complexe de Stillwater. _____	52
<u>Figure 2.8.:</u> Images en électrons rétrodiffusés des MGP obtenue par MEB. _____	56
<u>Figure 2.9.:</u> Diagramme de phase Fe-Ni-S pour $T < 350\text{ °C}$ . _____	59
<u>Figure 2.10.:</u> Variation des teneurs en Co des sulfures de la chromitite C. _____	60
<u>Figure 2.11.:</u> Évolution des assemblages de sulfures et de MGP dans les phases interstitielles silicatées des chromites. _____	66
<u>Figure 2.12.:</u> Processus menant à la formation des laurites par échange par diffusion d'éléments. _____	68

### **Chapitre 3:**

<u>Figure 3.1.:</u> Coude de distillation en Téflon-PFA utilisé pour purifier l'HCl. _____	78
<u>Figure 3.2.:</u> Schéma illustrant les trois configurations utilisées pour tester l'efficacité de la formation des vapeurs d' $\text{OsO}_4$ . _____	86
<u>Figure 3.4.:</u> Exemple de pic sur la masse 192 de l'Os. _____	88
<u>Figure 3.5.:</u> Abondance relative des différents isotopes mesurés au cours d'une analyse par « Sparging » de la solution standard. _____	88
<u>Figure 3.6.:</u> Comparaison des rapports isotopiques de l'Os obtenus sur la solution standard (5ng/mL) corrigés du biais de masse selon la loi puissance et la loi exponentielle. _____	90
<u>Figure 3.7.:</u> Évolution des compositions isotopiques d'Os et de leurs précision de la solution standard au cours de la phase analytique. _____	97

<u>Figure 3.8.:</u> Concentrations en Os des matériaux de référence ChrPt+ et WPR-1 obtenues par ICP-MS équipé d'un quadripôle et par HR-ICP-MS.	100
<u>Figure 3.9.:</u> Compositions isotopiques d'Os des matériaux de référence ChrPt+ et WPR-1 obtenues par ICP-MS équipé d'un quadripôle et par HR-ICP-MS.	102
<u>Figure 3.10.:</u> Étapes de broyage des concentrés de chromites.	106
<u>Figure 3.11.:</u> Variations des compositions isotopiques d'Os observées par « Sparging » en fonction de la stratigraphie relative.	110
<u>Figure 3.12.:</u> Compositions isotopiques d'Os en fonction des teneurs en Os des échantillons de sulfures massif du Lac des Îles.	114

## **Chapitre 4:**

<u>Figure 4.1.:</u> Geological map of the Stillwater Complex (Montana, United States)	126
<u>Figure 4.2.:</u> Stratigraphy of the Ultramafic Series.	127
<u>Figure 4.3.:</u> Laurite hosted by chromite from the Stillwater Complex	133
<u>Figure 4.4.:</u> Ternary diagram showing the I-PGE composition of laurites from ophiolites, from SCLM and from layered intrusions	133
<u>Figure 4.5.:</u> Variation of Os isotopic composition from laurites	135
<u>Figure 4.6.:</u> $\gamma$ Os variation relative to their assemblage and their shape	135
<u>Figure 4.7.:</u> $\gamma$ Os variation of laurites inclusion with stratigraphy and within each thin section	137
<u>Figure 4.8.:</u> Comparison of $\gamma$ Os obtained in chromite concentrates from other layered intrusions with the Stillwater Complex	141



<u>Figure 4.9.:</u> Modelling of crustal derived fluid involvement in laurite isotopic composition.	148
<u>Figure 4.10.:</u> Processes leading to formation of laurite by element diffusion	150
<u>Figure 4.11.:</u> Modelling of sulfide involvement in laurite isotopic composition	151

## **Chapitre 5:**

<u>Figure 5.1.:</u> Processus menant à la formation des laurites par échange par diffusion d'élément	179
<u>Figure 5.2.:</u> Évolution des assemblages de sulfures et de MGP dans les phases silicatées interstitielles aux chromites	181

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre 1:

Tableau 1.1.: Isotopes du Re et de l'Os ainsi que leurs masses atomiques et leurs pourcentages atomiques respectifs. \_\_\_\_\_ 20

Tableau 1.2.: Chronologie de l'histoire géologique du Complexe de Stillwater. \_\_\_\_\_ 29

### Chapitre 2:

Tableau 2.1.: Distribution (en %) des assemblages de phases sulfurées incluses dans les chromites de la partie supérieure de la chromite B \_\_\_\_\_ 38

Tableau 2.2.: Limites de détection obtenues lors des analyses à la microsonde (en % poids). \_\_\_\_\_ 45

Tableau 2.3.: Proportions de phases observées dans chaque échantillon étudié du Complexe de Stillwater \_\_\_\_\_ 46

Tableau 2.4.: Distribution des phases porteuses d'ÉGP interstitielles pour chaque niveau de chromitites selon leurs nombres et leurs tailles. \_\_\_\_\_ 52

Tableau 2.5.: Relation entre les phases porteuses d'ÉGP et les sulfures, les chromites et les silicates \_\_\_\_\_ 53

### Chapitre 3:

Tableau 3.1.: Comparaison des techniques de spectrométrie de masses utilisées pour les analyses des compositions isotopiques d'Os. \_\_\_\_\_ 75

Tableau 3.2.: Comparaison des différentes techniques de digestion des échantillons \_\_\_\_\_ 76

<u>Tableau 3.3.:</u> Concentrations théoriques et recalculées en Os et Re des solutions de calibrations du traceur isotopique _____	81
<u>Tableau 3.4.:</u> Abondance des différents isotopes d’Os et de Re dans le traceur isotopique utilisé au cours de cette étude. _____	83
<u>Tableau 3.5.:</u> Conditions d’analyses et d’acquisition de données au Nu-Attom. _____	87
<u>Tableau 3.6.:</u> Compositions isotopiques et teneurs en Os des blancs de chimie. _____	93
<u>Tableau 3.7.:</u> Description des symboles utilisés dans l’équation (1) (calcul des concentrations en Os) et leurs valeurs associées. _____	95
<u>Tableau 3.8.:</u> Description des symboles utilisés dans l’équation (2) (calculs des rapports isotopique d’Os). _____	95
<u>Tableau 3.9.:</u> Compositions isotopiques des solutions standards _____	96
<u>Tableau 3.10.:</u> Conditions de digestion et d’analyses ainsi que les compositions isotopiques et les concentrations en Os obtenues sur les matériaux de référence ChrPt+ et WPR-1 ____	98
<u>Tableau 3.11.:</u> Descriptions des étapes et fractions retenues lors de la procédure de séparation des chromites. _____	104
<u>Tableau 3.12.:</u> Teneurs en Os et compositions isotopiques des concentrés de chromites du Complexe de Stillwater obtenues par HR-ICP-MS _____	107
<u>Tableau 3.13.:</u> Teneurs en Os et compositions isotopiques des sulfures massifs du Complexe du Lac des Îles obtenues par HR-ICP-MS _____	112

## **Chapitre 4:**

<u>Tableau 4.1.:</u> Size, assemblage, IPGE content and Re-Os isotopic composition of laurites from the Stillwater Complex _____	131
--	-----

## ANNEXES

<u>Annexe 1:</u> Localisation et description des échantillons _____	217
<u>Annexe 2:</u> Résultats des analyses réalisées au MEB des sulfures de métaux communs interstitiels aux chromites _____	219
<u>Annexe 3:</u> Résultats des analyses réalisées à la microsonde des sulfures de métaux communs interstitiels aux chromites _____	225
<u>Annexe 4:</u> Calcul des coefficients de correction des données MEB _____	227
<u>Annexe 5:</u> Compositions recalculées des pentlandites _____	229
<u>Annexe 6:</u> Compositions recalculées des pentlandites riches en Co _____	231
<u>Annexe 7:</u> Compositions recalculées des sulfures de Ni _____	233
<u>Annexe 8:</u> Compositions recalculées des sulfures de Cu _____	235
<u>Annexe 9:</u> Composition des Minéraux du Groupe du Platine et nature de la phase hôte_	237
<u>Annexe 10:</u> Calcul du nombre de grains de Pt _____	239
<u>Annexe 11:</u> Analyses des blancs de chimie au cours des tests de « Sparging » _____	241
<u>Annexe 12:</u> Analyses des solutions standards au cours des tests de « Sparging » _____	243
<u>Annexe 13:</u> Analyses des matériaux de référence et des échantillons au cours des tests de « Sparging » _____	246
<u>Annexe 14:</u> Description et compositions en éléments majeurs des laurites en inclusion dans les chromites _____	251
<u>Annexe 15:</u> Images en électrons rétrodiffusés des laurites en inclusion dans les chromites _____	253
<u>Annexe 16:</u> Résultats des analyses par LA-MC-ICP-MS des laurites en inclusion dans les chromites _____	259
<u>Annexe 17:</u> Résumé présenté pour la conférence du GÉOTOP _____	264

<u>Annexe 18</u> : Résumé présenté pour les 4èmes Journées de Launay _____	266
<u>Annexe 19</u> : Résumé présenté pour le 12th SGA Biennial Meeting _____	268
<u>Annexe 20</u> : Résumé présenté pour le 68th GAC-MAC Meeting (Joint assembly with AGU and CGU) _____	272
<u>Annexe 21</u> : Résumé présenté pour la Penrose Conference (Red Lodge, Montana, É-U) _____	274

# **CHAPITRE 1**

## **INTRODUCTION**

### **1.1. INTRODUCTION**

Ce chapitre place la thèse dans son contexte scientifique et est subdivisé en 4 parties. Nous présenterons dans un premier temps le contexte général du projet de doctorat. Les concepts élémentaires, les hypothèses, les objectifs du doctorat ainsi que la méthodologie utilisée pour répondre à la problématique et vérifier les hypothèses seront présentés dans une seconde partie. Le contexte géologique sera ensuite décrit dans une troisième partie avant de présenter, dans une quatrième et dernière partie, le format ainsi que le plan de la thèse de doctorat.

### **1.2. CONTEXTE GÉNÉRAL**

Les chromites sont des minéraux de haute valeur économique, leur valeur est d'autant plus importante qu'ils sont souvent associés à un enrichissement en ÉGP (Éléments du Groupe du Platine: Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd). Une grande majorité du Cr mondial produit (70 %) est issu des niveaux enrichis en chromites (chromitites) des grandes intrusions litées alors que les 30 % restant proviennent des chromitites ophiolitiques (Cawthorn *et al.*, 2005). Comprendre leurs processus de formation est donc de grande importance pour en faciliter l'exploration.

Ce projet de doctorat s'intéresse aux niveaux riches en chromites des intrusions litées et, en particulier, du Complexe de Stillwater (Montana, États-Unis). Les intrusions litées sont des corps intrusifs constitués de roches magmatiques formées par l'accumulation de cristaux déposés en couches successives dont la composition évolue de la base vers le sommet. Elles sont composées de lits de compositions différentes et sont constituées d'unités cycliques. Dans le cas du Complexe de Stillwater, les unités cycliques des Ultramafic Series sont composées de dunites, chromitites, harzburgites et orthopyroxénites (Cooper, 1997). Les chromitites des intrusions litées sont généralement situées à la base de chacune de ces unités cycliques, dans les faciès dunitiques de l'Ultramafic Series.

Dans le cas du Complexe de Stillwater, les chromitites sont composées de 50 à 95 % de chromites associées à des olivines, orthopyroxènes et plagioclases (Cooper, 1997). Cependant, dans le manteau source des magmas, le Cr est un élément en trace (2 650 ppm, McDonough et Sun, 1995) et la chromite est un minéral accessoire. Un magma issu du manteau, et contenant entre 500 et 1 000 ppm de Cr (Crocket, 2002) produira entre 1 et 1,5 % de chromite au cotectique (Roeder et Reynolds, 1991). Une question demeure: Comment accumuler des concentrations aussi importantes de chromites alors que seulement 1,5 % de chromites cristallisent au cotectique? Le mécanisme de formation des chromitites doit expliquer la nature plus ou moins mono-minéralogique de ces niveaux, le litage des intrusions litées ainsi que la cyclicité.

Les chromitites sont enrichies en ÉGP et en particulier en I-ÉGP (Os, Ir, Ru) et Rh comparativement aux roches silicatées situées aux mêmes niveaux dans les intrusions litées (Gijbels *et al.*, 1974; Von Gruenewaldt *et al.*, 1986; Naldrett *et al.*, 2009; Barnes *et al.*,

2016). Le processus d'enrichissement en I-ÉGP et Rh des chromitites demeure également mal compris. Différents modèles ont été proposés pour expliquer cet enrichissement : i) la co-cristallisation des chromites et des MGP (Minéraux du Groupe du Platine) riches en I-ÉGP et Rh tels que la laurite ( $[\text{Ru}\pm\text{Os}\pm\text{Ir}]\text{S}_2$ ; Finnigan *et al.*, 2008); ii) le fractionnement des I-ÉGP et Rh dans la chromite (Pagé *et al.*, 2012; Barnes *et al.*, 2016; Pagé et Barnes, 2016); iii) la collection des ÉGP par un liquide sulfuré suivi par la remobilisation du S, du Pd et du Pt des chromitites (Boudreau et McCallum, 1992; Boudreau et Meurer, 1999).

Le système isotopique Re-Os est un outil puissant pour étudier les différents modèles de formation des chromitites et leur enrichissement en I-ÉGP et Rh. Une des principales caractéristiques de ce système isotopique et le comportement de ces deux éléments au cours des processus de fusion partielle du manteau (Shirey et Walker, 1998). En effet, l'Os est compatible au cours de la fusion partielle du manteau et sera concentré dans les phases résiduelles tandis que le Re est incompatible et aura une plus forte affinité avec les liquides. En conséquence, le rapport Re/Os de la croûte sera plus élevé que celui du manteau. Ce rapport produira de l'Os radiogénique avec le temps, menant à des compositions isotopiques particulièrement radiogéniques dans la croûte. Ainsi les compositions isotopiques d'Os peuvent être utilisées pour tracer le rôle de la contamination crustale dans la formation des chromitites et l'enrichissement en I-ÉGP et Rh de celles-ci.



### 1.3. PROBLÉMATIQUE

Le processus de formation des lits riches en chromites demeure mal contraint. Deux principales hypothèses sont proposées : les chromitites se sont formées soit par un mélange de magmas, soit suite à une contamination crustale. Selon Irvine (1977), un mélange entre un magma primaire avec un magma plus évolué pourrait être à l'origine des chromitites. Une étude plus récente des compositions isotopiques en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des niveaux de chromitites du Complexe de Bushveld (Afrique du Sud) semble mettre en évidence un rôle important de la contamination crustale dans la genèse des niveaux riches en chromites (Kinnaird *et al.*, 2002).

Les roches de l'Ultramafic Series du Complexe de Stillwater enregistrent un enrichissement en ÉGP comparativement à la majorité des magmas mafiques. Dans la plupart des roches ignées les ÉGP sont concentrés dans le liquide sulfuré. Cependant, les teneurs en S des chromitites sont trop faibles pour former des sulfures capables de concentrer efficacement les ÉGP ( $\text{S} < 0,01 \text{ wt\%}$ , Barnes *et al.*, 2016). De plus, le rapport S/Se des chromitites est inférieur à celui du manteau ( $\text{S}/\text{Se}_{\text{chromitite}} < 1\,500$ ;  $\text{S}/\text{Se}_{\text{manteau}} = 3\,000$ , Queffurus *et al.*, 2015; Barnes *et al.*, 2016) impliquant un appauvrissement du S dans les chromitites comparativement au manteau. Ces observations ainsi que l'étude des sulfures et des MGP en inclusion dans les chromites des chromitites semblent mettre en évidence un appauvrissement en S de ces roches résultant en la concentration en ÉGP, originellement concentrés dans les sulfures, dans les MGP (Barnes *et al.*, 2016).

La caractérisation des sulfures et des MGP interstitiels aux chromites des chromitites couplée à l'étude des compositions isotopiques du couple Re-Os par *in situ* dans les laurites pourront donc donner des preuves directes sur l'enrichissement en I-ÉGP ainsi que sur l'impact de la contamination crustale dans la formation des chromitites.

### 1.3.1. CONCEPTS ÉLÉMENTAIRES

#### 1.3.1.1. PROCESSUS DE FORMATION DES CHROMITITES

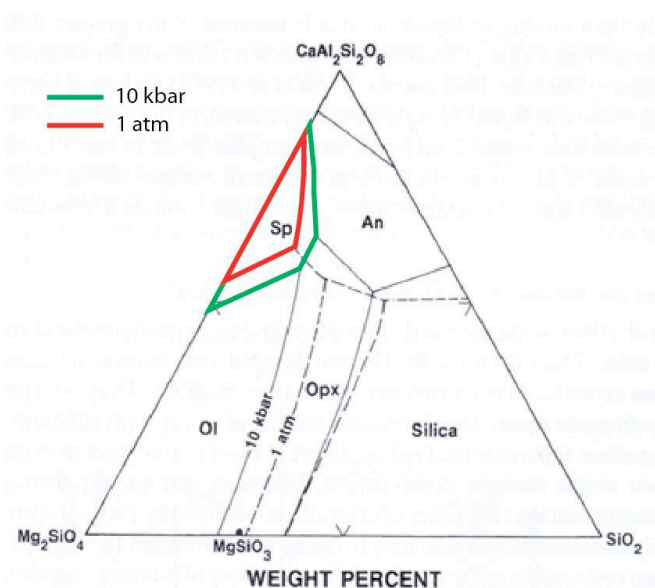
Le Cr est un élément en trace dans le manteau et dans les magmas. Roeder et Reynolds (1991) ont déterminé qu'au cours de la cristallisation fractionnée seulement 1 à 1,5 % de chromites étaient produites. Cependant, les chromitites des intrusions litées peuvent contenir entre 50 et 95 % de chromites et ne peuvent se former que si un mécanisme de concentration efficace du Cr est invoqué.

La sursaturation nécessaire à la cristallisation d'une telle quantité de chromite peut être due à une forte variation de:

- La pression (Lipin, 1993) ou
- La température (Murck et Campbell, 1986; Roeder et Reynolds, 1991) ou
- La fugacité de l'oxygène  $fO_2$  (Murck et Campbell, 1986; Roeder et Reynolds, 1991) ou
- La composition des magmas (Irvine, 1977; 1975).

Lipin (1993) a proposé que les variations de pression pouvaient favoriser la cristallisation de la chromite. Dans un diagramme ternaire Forstérite-Anorthite-Quartz (Sen et Presnall, 1984), l'augmentation de la pression va provoquer l'expansion du champ de stabilité des spinelles, et par extension celui des chromites, aux dépens du champ de stabilité de l'olivine et de celui des plagioclases (Lipin, 1993) (Figure 1.1.). Ainsi, selon ces auteurs, un liquide parental mafique à ultramafique cristallisant olivine et chromite dans des conditions de basse pression, cristallisera seulement de la chromite à plus haute pression (Lipin, 1993).

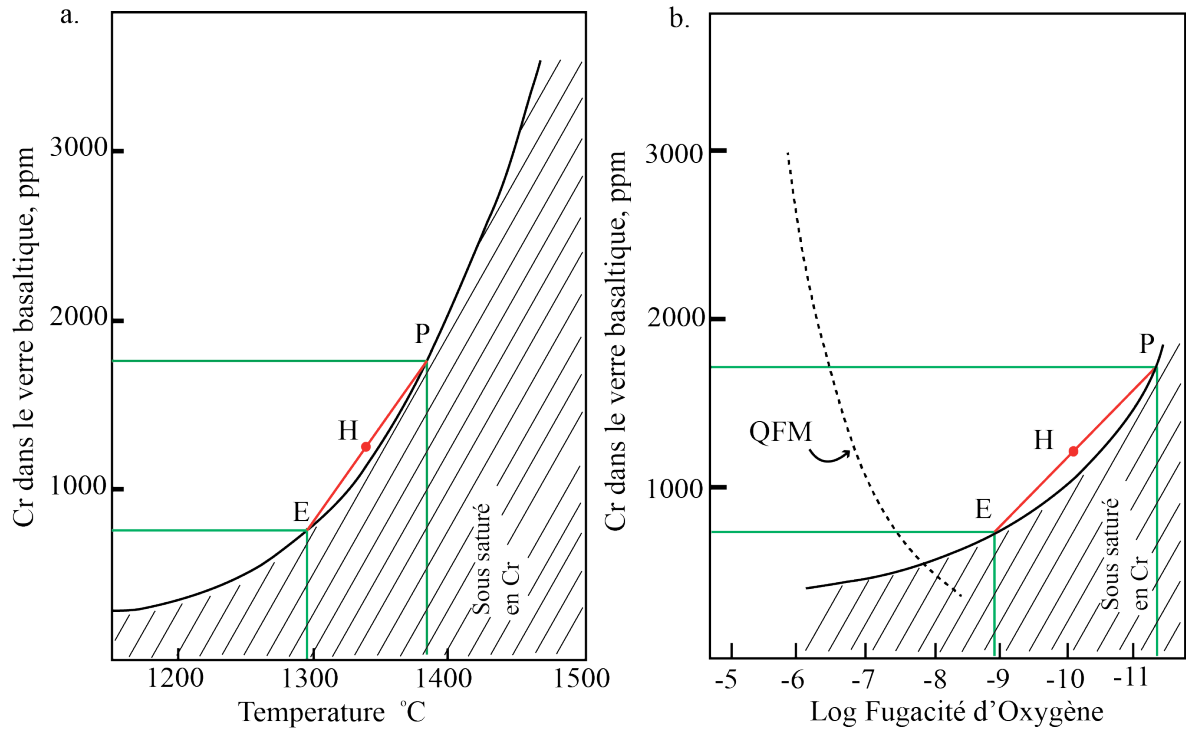
Cependant, ces travaux s'appuient sur les diagrammes de phases de Sen et Presnall (1984) qui ne contiennent pas de Cr et l'influence de cet élément sur le diagramme ternaire n'est pas connue.



*Figure 1.1.: Diagramme ternaire  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  -  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  -  $\text{SiO}_2$ . Relation au liquidus à 1 atm et 10 kbar. D'après Sen et Presnall (1984).*

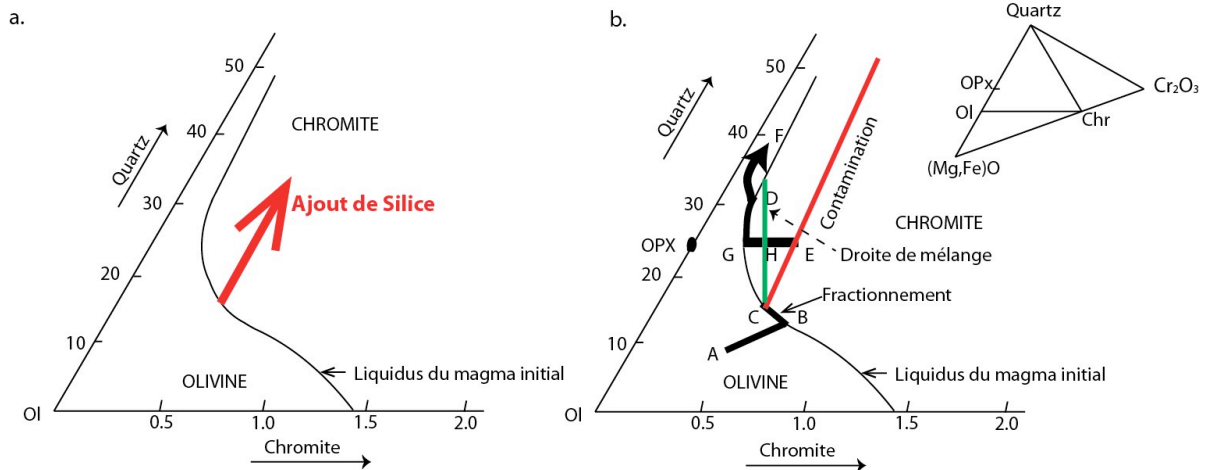
Les travaux expérimentaux de Murck et Campbell (1986) et de Roeder et Reynolds (1991) ont montré que les teneurs en Cr des magmas mafiques à ultramafiques augmentaient avec l'augmentation de la température (Figure 1.2.a). Cette augmentation des concentrations en Cr est due à l'augmentation du nombre de sites de coordination octaédrique dans le magma lorsque la température augmente (Campbell *et al.*, 1979). Selon Landry *et al.* (1967) et Kobayashi (1976), le  $\text{Cr}^{3+}$  est présent dans les magmas silicatés avec une coordination octaédrique, ce qui explique l'augmentation de la solubilité du Cr avec la température (Figure 1.2.a). Ainsi, une chute brutale de la température peut provoquer la sursaturation en chromite.

De plus, les travaux expérimentaux de Murck et Campbell (1986) et de Roeder et Reynolds (1991) indiquent que la solubilité du Cr dans les magmas diminue quand la  $f\text{O}_2$  augmente (Figure 1.2.b). Dans les magmas mafiques à ultramafiques le Fe et le Cr sont présents sous la forme divalente et trivalente. Lors de l'augmentation de la  $f\text{O}_2$ , le  $\text{Fe}^{2+}$  et le  $\text{Cr}^{2+}$  vont s'oxyder sous la forme  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ . La forte affinité du  $\text{Cr}^{3+}$  pour la structure octaédrique de la chromite explique la diminution de la solubilité du Cr dans les magmas lorsque la  $f\text{O}_2$  augmente (Figure 1.2.b).



*Figure 1.2.: Variation des teneurs en Cr en fonction de la température et de la  $fO_2$  a) Diagramme représentant les teneurs en Cr (ppm) du verre basaltique en fonction de la température. b) Diagramme représentant les teneurs en Cr (ppm) du verre basaltique en fonction du log de la  $fO_2$ . Un mélange entre un magma primitif (P) et un magma résiduel évolué (E) résultera en un magma hybride (H) sursaturé en chromite. (Modifiée d'après Murck et Campbell, 1986). QFM = Quartz-Fayalite-Magnétite.*

Irvine (1975) a démontré qu'un ajout de silice dans un magma évoluant sur le cotectique olivine-chromite pouvait provoquer la sursaturation en chromite. En effet, dans un diagramme ternaire  $SiO_2 - (Mg, Fe)_2 SiO_4 - (Mg, Fe)Cr_2O_4$ , la cristallisation d'un magma a lieu le long du cotectique olivine + chromite. L'ajout d'un composant siliceux va modifier la trajectoire de la cristallisation fractionnée et l'amener dans le champ de stabilité des chromites (Figure 1.3.a). L'apport d'un matériel siliceux permet donc la sursaturation en chromite.



*Figure 1.3.: Diagramme de phase Olivine-Quartz-Chromite a) effet de l'apport de silice. b) modélisation la formation d'unités cycliques comportant des chromitites par une combinaison de cristallisation fractionnée (en vert) et de contamination (en rouge). Le diagramme est issu du système (Mg,Fe)O-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (d'après Irvine, 1975).*

Le mélange de magmas provoque de nombreuses modifications dans le réservoir magmatique. En effet, l'injection d'un magma primitif chaud et réduit dans une chambre magmatique contenant un magma résiduel évolué plus froid et plus oxydé implique de fortes variations de température et de  $f\text{O}_2$ .

Dans un diagramme représentant les teneurs en Cr en fonction de la température (Figure 1.2.a), le mélange entre un magma primitif (P) et un magma plus évolué (E) résultera en un magma hybride (H) sursaturé en chromite. De la même façon, dans un diagramme représentant les teneurs en Cr en fonction du log de la  $f\text{O}_2$ , le mélange entre un magma primitif chaud et réduit (P) et un magma évolué plus froid et oxydé (E) provoquera la formation d'un magma hybride (H) sursaturé en chromite (Figure 1.2.b).

L'apport d'un composant siliceux dans le magma peut avoir lieu soit lors d'un mélange entre un magma primitif et un magma évolué, soit lors d'un processus de contamination crustale (Figure 1.3.b). En effet, le mélange du magma avec un composant siliceux ou la contamination par un composant riche en silice tel que la croûte continentale provoque un changement de trajectoire de la cristallisation fractionnée dans un diagramme ternaire  $\text{SiO}_2$  -  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \text{SiO}_4$  -  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ , pour l'amener dans le champ de stabilité des chromites. De plus, l'hypothèse de la contamination crustale est soutenue par l'étude des compositions isotopiques en Rb-Sr et Re-Os sur les niveaux riches en chromites d'intrusions litées majeures (Complexe de Bushveld; Schoenberg *et al.*, 1999; Kinnaird *et al.*, 2002; Complexe de Stillwater; Lambert *et al.*, 1994; Horan *et al.*, 2001).

Lors de l'injection d'un magma picritique (riche en olivines) dans un réservoir magmatique, l'assimilation de cumulats riches en plagioclases peut également provoquer la sursaturation de la chromite et leur cristallisation. En effet, selon O'Driscoll *et al.* (2010), dans un diagramme binaire Forstérite-Anorthosite l'addition d'un cumulat riche en plagioclases à un magma picritique et chaud résulte en un magma hybride situé dans le champ de stabilité des spinelles, et par extension des chromites. Selon ces auteurs, un tel processus d'assimilation peut donc provoquer la cristallisation de la chromite. Cependant, le diagramme de phase Forstérite-Anorthosite sur lequel se base cette interprétation ne tient pas compte de la présence du Cr et de son influence sur la cristallisation.

Néanmoins, les modèles utilisant MELTS indiquent qu'aucuns des processus impliqués ci-dessus suffisent à expliquer la formation de niveaux enrichis en chromites, ceci

quelle que soit la durée des processus (Naldrett *et al.*, 2012). De plus, chacun de ces modèles induit un problème de bilan de masse. En effet, Cawthorn et Walraven (1998) ont estimé que 13 km de magma étaient nécessaires pour cristalliser les niveaux de chromites du Complexe de Bushveld, ce qui est bien plus que les 7,5 km de cumulats observés dans l'intrusion litée. Ces observations ont mené à l'élaboration de nouveaux modèles de formation des niveaux riches en chromites: i) les chromitites se forment par l'injection d'un magma riche en phénocristaux de chromites (Eales, 2000; Mondal et Mathez, 2007; Voordouw *et al.*, 2009); ii) les chromites cristallisent *in situ* et l'excès de magma est expulsé en marge de l'intrusion avant d'être érodé (Naldrett *et al.*, 2012); iii) les chromitites se sont formées par l'écoulement de cumulats semi-consolidés (Maier *et al.*, 2013; Forien *et al.*, 2016). Finalement, un modèle différent propose la fusion incongruente des orthopyroxènes produisant olivines et chromites (Boudreau, 2008). Ces différents modèles sont présentés ci-dessous.

Eales (2000), Mondal et Mathez (2007) et Voordouw *et al.* (2009) proposent l'injection d'un magma contenant des phénocristaux de chromites dans le système magmatique. Dans ce modèle, les chromites se sont séparées du liquide par gravité, formant un niveau horizontal plus ou moins mono-minéralogique. Ceci implique la présence d'une chambre magmatique plus profonde dans laquelle les cristaux de chromites et d'orthopyroxènes se sont formés (Mondal et Mathez, 2007).

Naldrett *et al.* (2012) proposent que les chromites du Complexe de Bushveld cristallisent à partir du magma dans l'intrusion. Ils suggèrent qu'un large volume de magma s'est mis en place dans la chambre magmatique avant d'évoluer par cristallisation



fractionnée (pour former les portions ultramafiques dont les chromitites). Le magma est ensuite expulsé dans les structures marginales telles que le Platreef, avant d'être érodé (Naldrett *et al.*, 2012).

Un modèle alternatif expliquant la formation des chromitites a été proposé par Maier *et al.* (2013) et testé expérimentalement par Forien *et al.* (2016). Selon ces auteurs, les chromitites se sont formées suite à la subsidence du centre de l'intrusion suivi par l'écoulement des cumulats semi-consolidés provoquant un tri cinétique (kinetic sieving) des phases minérales en fonction de leurs densités et de leurs granulométries permettant ainsi la formation d'horizons plus ou moins mono-minéralogiques tels que les chromitites. Cette hypothèse implique que les chromites étaient au préalable disséminées dans les cumulats pyroxénitiques et noritiques non consolidés avant l'écoulement. Ces auteurs suggèrent que ce modèle permet aussi d'expliquer la présence de potholes (cavités circulaires) ainsi que les discontinuités régionales observées au Merensky Reef du Complexe de Bushveld. Ces discontinuités se manifestent par des zones d'extensions et de fractures syn-magmatiques provoquées par l'injection d'un grand volume de magma qui, sous les forces de gravité, va déclencher l'affaissement de la partie la plus épaisse du complexe. Ce modèle implique un changement latéral de faciès dans la pile de cumulats, le magma fractionné se situant au centre de l'intrusion, ce qui résout ainsi le problème du bilan de masse. Cependant, ce modèle demeure spéculatif étant donné que le centre du Complexe de Bushveld n'est pas exposé.

Selon Boudreau (2008), les niveaux riches en chromites des larges intrusions litées se forment par la fusion incongruente des orthopyroxènes en un assemblage de

chromites+olivines+liquide. Cette hypothèse se base sur les travaux expérimentaux de Fisk (1986) et de Brearley et Scarfe (1986) qui ont mis en évidence la fusion incongruente des orthopyroxènes en chromites et olivines. Boudreau (2008) a modélisé la formation des chromitites du Merensky Reef du Complexe de Bushveld par un processus de diffusion chimique à long terme via des fluides post-magmatiques provoquant la fusion incongruente des orthopyroxènes. Ces fluides ont été proposés comme agent de recristallisation dans un assemblage magmatique hydraté. Le modèle proposé par Boudreau (2008) consiste en une succession stratigraphique de leuconorites ( $\text{Opx}+\text{Pl}\pm\text{Sp Chr}$ ) partiellement fondues et recouvertes de pyroxénites hydratées ( $\text{Opx}+\text{Pl}+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ ) également partiellement fondues. Soumis à un flux de chaleur, le système a évolué sous les conditions permettant la diffusion chimique dans le liquide. Les résultats obtenus montrent que l'apport de fluides volatils et la diffusion chimique à la frontière leuconorite/pyroxénite augmentent la quantité de magma produit. Il en résulte la fusion incongruente des orthopyroxènes impliquant la production d'olivines et de chromites. La perte des orthopyroxènes provoque la libération de Cr et donc la précipitation de la chromite à la frontière leuconorite/pyroxénite. La fusion des orthopyroxènes va produire une zone à plagioclases + liquide sous la zone de précipitation des chromites. Ce modèle résout le problème de la présence de chromites seule au liquidus, mais présente les mêmes problèmes de bilan de masse que les autres modèles.

#### 1.3.1.2. COMPORTEMENT GÉOCHIMIQUE DES ÉLÉMENTS DU GROUPE DU PLATINE (ÉGP)

Afin de mieux comprendre l'enrichissement en I-ÉGP des niveaux riches en chromites, il est important de comprendre sous quelles formes ils sont présents dans le

manteau ainsi que leur mode de fractionnement au cours des processus de fusion partielle du manteau et de cristallisation des liquides magmatiques ainsi formés.

#### 1.3.1.2.1. Fractionnement des ÉGP

Selon la classification de Goldschmidt (1937) les ÉGP ont un comportement fortement sidérophile dans le système solaire. Ils vont donc préférentiellement former des liaisons métalliques avec le Fe natif et se concentrer dans le noyau, ce qui explique les faibles teneurs mesurées dans le manteau terrestre par rapport aux matériaux chondritiques (McDonough et Sun, 1995). Les teneurs en ÉGP totales du manteau primitif sont estimées à 20 ppb alors qu'elles sont estimées à 3 400 ppb dans les chondrites carbonatées (McDonough et Sun, 1995). Leurs électronégativités sont proches de celle du S (ÉGP = 2,2; S=2,6) et vont donc former des liaisons covalentes avec le S en l'absence de Fe natif, c'est-à-dire dans le manteau et la croûte terrestre. Les ÉGP sont associés à des minéralisations magmatiques primaires soient riches en sulfures soient riches en chromites ( $\pm$  sulfures). La compréhension de leur fractionnement et de leur assemblage minéralogique est donc importante puisqu'ils vont contrôler les teneurs en ÉGP des magmas au cours de la fusion partielle du manteau et lors de leur évolution par cristallisation fractionnée.

Barnes *et al.* (1985) ont documenté le fractionnement des ÉGP dans l'ordre décroissant de fusion partielle, et ont conclu que le facteur de fractionnement des ÉGP semble être leur solubilité dans les magmas silicatés. Le Pd, Pt et Rh sont plus incompatibles que l'Ir, Os et le Ru lors de la fusion partielle du manteau (Barnes *et al.*, 1985). Les ÉGP peuvent donc être séparés en deux sous-groupes : les P-ÉGP (ÉGP du groupe du

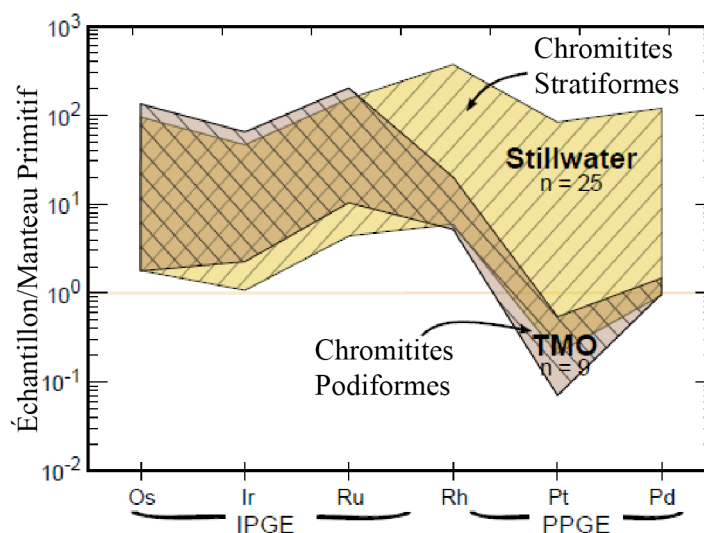
Pd), qui sont les plus incompatibles lors des processus de fusion partielle, vont se concentrer préférentiellement dans les liquides, et les I-ÉGP (ÉGP du groupe de l'Ir), qui sont compatibles au cours de processus de fusion, vont rester dans le résidu de fusion. Lors des processus de fusion partielle, les P-ÉGP vont se concentrer dans les phases entrant dans les magmas à un stade précoce de fusion partielle, tels que les sulfures, alors que les I-ÉGP vont se concentrer dans les phases réfractaires sous la forme d'alliages et de MGP, tels que la laurite.

L'extraction des ÉGP du manteau dépend du taux de fusion partielle et de l'état de dissolution des phases porteuses d'ÉGP. En effet, Mungall (2005) et O'Hara *et al.* (2001) ont modélisé la solubilité des ÉGP dans les magmas et ont mis en évidence un seuil de fusion critique au moment de l'extraction des ÉGP du manteau. Pour des taux de fusion partielle inférieurs à ce seuil les ÉGP sont principalement retenus par les sulfures résiduels, une fois ce seuil passé les sulfures contenant les ÉGP sont dissous dans le magma. Le taux de fusion nécessaire à cette dissolution est estimé à 25 % (Barnes *et al.*, 1985; Keays, 1995; O'Hara *et al.*, 2001).

#### 1.3.1.2.2. Les ÉGP dans les chromites

Les teneurs en I-ÉGP (Os, Ir, Ru) de nombreuses laves mafiques à ultramafiques pauvres en sulfures montrent des corrélations avec leurs concentrations en Cr (Pagé *et al.*, 2012). De plus, les chromitites stratiformes des intrusions litées et les chromitites podiformes des ophiolites montrent des concentrations enrichies en I-ÉGP (Pagé *et al.*, 2012) (Figure 1.4.), suggérant un lien génétique entre les I-ÉGP et les chromites. Les

chromites semblent donc jouer un rôle important sur le comportement des I-ÉGP lors des processus de différenciation. Deux hypothèses ont été proposées pour expliquer ces fortes concentrations en I-ÉGP observées dans les chromitites d'intrusions litées : soit les I-ÉGP fractionnent dans les chromites et sont présents sous la forme de solution solide (Gijbels *et al.*, 1974; Crocket, 1979; Mitchell et Keays, 1981; Brenan *et al.*, 2012; Park *et al.*, 2012, Pagé *et al.*, 2012), soit les I- ÉGP ont une faible solubilité dans les magmas mafiques et co-précipitent avec les chromites sous la forme de MGP riches en I-ÉGP (Prichard *et al.*, 1981; Finnigan *et al.*, 2008).



*Figure 1.4.: Profils des ÉGP normalisés au manteau primitif des chromitites podiformes de l'ophiolite de Thetford Mines (TMO) et des chromitites stratiformes du Complexe de Stillwater (d'après Pagé *et al.*, 2012).*

Dans le premier cas, Brenan *et al.* (2012) ont mis en évidence l'importance des ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans les chromites et le fractionnement des ÉGP entre les chromites et le magma silicaté. Ces auteurs ont également montré le fort coefficient de partage du Rh et de l'Ir (D varie de 0,004 à  $\sim 1$ ; Brenan *et al.*, 2012) entre le magma silicaté et les chromites dû à

l'affinité de ces cations pour les sites octaédriques de la chromite. Ces auteurs ont mis en évidence l'augmentation du coefficient de partage du Ru entre le magma silicaté et les chromites lorsque la  $fO_2$  augmente due au changement de spéciation du  $Ru^{2+}$  en  $Ru^{3+}$ . Ils ont également démontré la substitution préférentielle du  $Ru^{3+}$  pour le  $Fe^{3+}$  car l'affinité du  $Ru^{3+}$  pour le site octaédrique de la chromite est plus importante que celle du  $Fe^{3+}$ .

Dans le second cas, Finnigan *et al.* (2008) ont suggéré que les MGP se formaient et étaient piégés lors de la cristallisation et la croissance des chromites. La sursaturation en chromite est atteinte par un changement de température ou un mélange entre deux magmas le long du cotectique olivine + chromite. Les grains de chromites vont donc se former par nucléation ou par croissance de grains préexistants dans un liquide silicaté ou lors de la rééquilibration de grains de chromites dans un magma. La croissance des grains se fait par diffusion des composants de la chromite. En effet, la chromite va incorporer préférentiellement les ions  $Fe^{3+}$  et  $Cr^{3+}$  (Finnigan et al., 2008). La frontière entre la chromite et le magma sera ainsi appauvrie en  $Fe^{3+}$  et  $Cr^{3+}$ . La  $fO_2$  à l'interface magma/cristal sera donc réduite lors de la croissance des chromites (Finnigan *et al.*, 2008). Les conditions réduites à l'interface chromite/magma vont provoquer la baisse de la solubilité des I-ÉGP (Ertel *et al.*, 1999; Borisov et Palme, 2000; Borisov et Walker, 2000), et va causer la précipitation d'alliages d'I-ÉGP. Ces alliages vont cristalliser à la surface de la chromite et seront ensuite piégés au cours de la croissance de la chromite (Finnigan *et al.*, 2008).

Un nouveau modèle a été proposé pour expliquer l'enrichissement en I-ÉGP et Rh comparativement au Pd et au Pt des chromitites du Complexe de Stillwater par Barnes *et al.* (2016). Ce modèle est basé sur l'observation de phénocristaux de chromites issus de

contexte volcanique montrant des enrichissements similaires en I-ÉGP et Rh. La cristallisation des laurites n'explique pas l'enrichissement en Rh des laurites puisque les laurites ne contiennent pas assez de Rh. Les calculs de bilans de masse montrent que la majorité de l'Os, l'Ir et le Ru est présente dans les laurites tandis que le Rh est principalement présent dans les sulfures riches en Ni (Barnes *et al.*, 2016). Ces auteurs ont proposé qu'au cours de la cristallisation des chromites à partir d'un magma sous saturé en sulfures, l'Os, l'Ir, le Ru et le Rh fractionnent dans la chromite. Plus tard, quand le magma devient saturé en sulfures une fraction du liquide sulfuré va percoler dans les cumulats de chromites et va être piégé à l'interface des grains de chromites. Au cours du refroidissement, les chromites vont recristalliser et piéger les grains de sulfures. L'Os, l'Ir, le Ru et le Rh de la chromite vont diffuser vers les sulfures tandis que le Fe et le Ni des sulfures vont diffuser vers la chromite. Le Ru étant l'ÉGP le plus abondant dans les chromites, le principal MGP formé par ce processus de diffusion sera la laurite (Pagé *et al.*, 2016).

#### 1.3.1.3. LE COUPLE RE-OS

Contrairement au caractère lithophile des couples isotopiques traditionnellement utilisés pour le traçage de source (Rb-Sr et Sm-Nd), le couple Re-Os est un système isotopique dont les éléments montrent un caractère sidérophile/chalcophile. Le système isotopique Re-Os peut être utilisé pour tracer la source des chromites des chromitites des larges intrusions litées, puisque les chromites peuvent contenir des inclusions de MGP enrichies en Os.

#### 1.3.1.3.1. Teneurs en Re et Os dans les roches

Comme il l'a été décrit précédemment, l'Os est fortement sidérophile ainsi que chalcophile dans la croûte et le manteau terrestre. Le Re est également un élément hautement sidérophile et présente un comportement chalcophile en l'absence de Fe natif.

Le Re étant un élément incompatible au cours des processus de fusion, il est enrichi dans la croûte continentale (0,4 ppb dans la croûte continentale totale d'après Rudnick et Gao, 2004) par rapport au manteau (0,32 ppb dans le manteau primitif; Palme et O'Neill, 2004; Becker *et al.*, 2006). Le comportement du Re dans les liquides silicatés demeure mal contraint. Il montre une forte affinité avec les sulfures ( $D^{\text{liq Sulf/liq Sil}} = 1000$ ; Brenan, 2008) et se concentre préférentiellement dans les sulfures de Cu-Mo-Fe-Re principalement dans la Molybdénite ( $\text{MoS}_2$ ) (Hattori, 2002). En revanche, il n'entre pas dans la composition de la chromite ni des laurites qui leur sont associées.

L'Os est un élément plutôt compatible au cours des processus de fusion partielle du manteau. Il se concentre préférentiellement dans les sulfures en présence de S et sous la forme d'alliages (Os-Ir-Ru) et de MGP (erlichmanite ( $\text{OsS}_2$ )-laurite ( $\text{RuS}_2$ )) en inclusion dans les chromites dans les conditions sous saturées en S. Les teneurs en Os de la croûte seront très inférieures à celles du manteau (0,041 ppb dans la croûte; Rudnick et Gao, 2004), et 3,4 ppb dans le manteau (McDonough et Sun, 1995).



#### 1.3.1.3.2. Compositions isotopiques en $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des roches.

Le Re possède deux isotopes : le  $^{185}\text{Re}$  et le  $^{187}\text{Re}$ , l'Os en compte sept: le  $^{184}\text{Os}$ ,  $^{186}\text{Os}$ ,  $^{187}\text{Os}$ ,  $^{188}\text{Os}$ ,  $^{189}\text{Os}$ ,  $^{190}\text{Os}$  et le  $^{192}\text{Os}$  dont les proportions sont variables puisque deux de ces isotopes sont le produit d'une désintégration radioactive (Tableau 1.1).

*Tableau 1.1.: Isotopes du Re et de l'Os ainsi que leur masse atomique et leur pourcentage atomique respectif.*

Isotopes	Masse atomiques relatives	Pourcentages atomiques (%)
$^{185}\text{Re}$	184,95	37,4
$^{187}\text{Re}$	186,96	62,6
$^{184}\text{Os}$	183,95	0,02
$^{186}\text{Os}$	185,95	1,58
$^{187}\text{Os}$	186,96	1,6
$^{188}\text{Os}$	187,96	13,3
$^{189}\text{Os}$	188,96	16,1
$^{190}\text{Os}$	189,96	26,4
$^{192}\text{Os}$	191,96	41

Le  $^{186}\text{Os}$  est le produit de la désintégration radioactive  $\alpha$  du  $^{190}\text{Pt}$  (isotope mineur : 0,012 96 % atomique) avec une constante de désintégration radioactive de  $1,47 \times 10^{-12} \text{ ans}^{-1}$  (Begemann *et al.*, 2001). Le  $^{187}\text{Os}$  est l'isotope radiogénique issu de la désintégration radioactive  $\beta^-$  du  $^{187}\text{Re}$  avec une constante de désintégration de  $1,66 \times 10^{-11} \text{ ans}^{-1}$  (Smoliar *et al.*, 1996). Le  $^{188}\text{Os}$  est un isotope stable et non radiogénique, les compositions isotopiques d'Os sont donc exprimées par le rapport  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ . Le système Re-Os basé sur la désintégration radioactive du  $^{187}\text{Re}$  en  $^{187}\text{Os}$  est mesuré en fonction du  $^{188}\text{Os}$  selon l'équation de désintégration radioactive suivante :

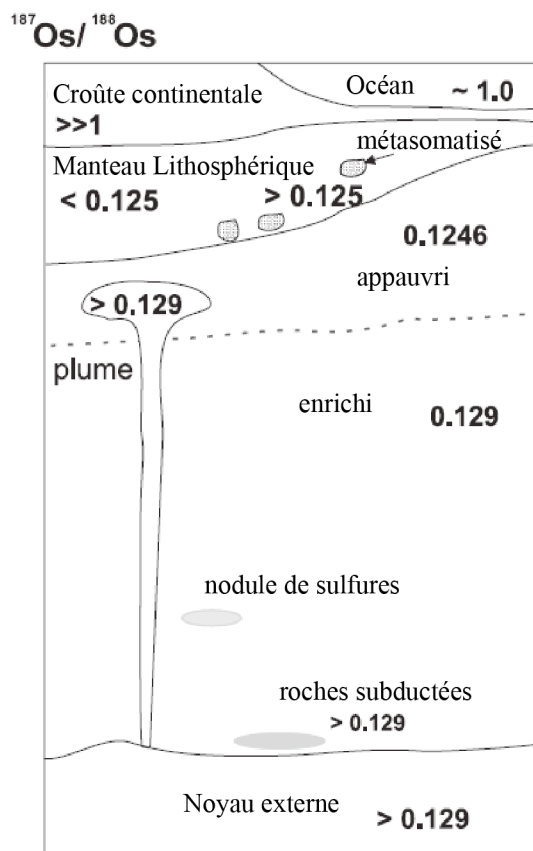
$$\frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{188}\text{Os}}_{act} = \frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{188}\text{Os}}_i + \frac{{}^{187}\text{Re}}{{}^{188}\text{Os}} * (e^{\lambda t} - 1)$$

La notation  $\gamma\text{Os}$  correspond à la déviation du rapport  ${}^{187}\text{Os}/{}^{188}\text{Os}$  de l'échantillon comparé au rapport isotopique chondritique, cette valeur est calculée selon la formule :

$$\gamma\text{Os} = \left[ \left( \frac{\frac{{}^{187}\text{Os}^t}{{}^{188}\text{Os}}_{\text{Échantillon}}}{\frac{{}^{187}\text{Os}^t}{{}^{188}\text{Os}}_{\text{Chondrite}}} \right) - 1 \right] \times 100$$

Avec  ${}^{187}\text{Os}/{}^{188}\text{Os}_{\text{Chondrite}}$  la valeur des chondrites à l'instant  $t$  ( ${}^{187}\text{Os}/{}^{188}\text{Os}$  actuel = 0,128 15; Walker *et al.*, 2002) et  ${}^{187}\text{Os}/{}^{188}\text{Os}_{\text{Échantillon}}$  le rapport isotopique de l'échantillon à l'instant  $t$

La différence de comportement du Re et de l'Os lors des processus de fusion partielle du manteau provoque un fort fractionnement du rapport Re/Os dans les magmas à l'origine de la formation de la croûte. Le rapport Re/Os de la croûte sera très élevé impliquant une forte production de  ${}^{187}\text{Os}$  par désintégration radioactive. Il en résultera des rapports  ${}^{187}\text{Os}/{}^{188}\text{Os}$  plus radiogéniques dans la croûte ( $\gg 1$ ) que dans le manteau ( $\approx 0,126$ ; Figure 1.5).



*Figure 1.5.: Schéma représentant les compositions isotopiques en  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  des différents réservoirs terrestres. D'après Hattori (2002).*

Les faibles concentrations (dus à leur caractère réfractaire) de ces éléments dans les matériaux terrestres ainsi que le faible rendement lié à la température d'ionisation de l'Os rendent les mesures difficiles. Au cours de cette dernière décennie le développement des techniques analytiques, notamment de la spectrométrie de masse à thermo ionisation (N-TIMS; Creaser *et al.*, 1991; Völkening *et al.*, 1991; Walczyk *et al.*, 1991), a rendu plus facile les analyses de ce système isotopique.

#### 1.3.1.3.3. Compositions isotopiques en Os des chromitites d'intrusions litées

Différentes études des compositions isotopiques Re-Os ont été réalisées sur les chromitites des larges intrusions litées. McCandless et Ruiz (1991) ont obtenu des rapports isotopiques d'Os des chromitites UG1 et UG2 du Complexe de Bushveld plus radiogéniques que ceux du manteau. Ces auteurs expliquent ces compositions radiogéniques par l'assimilation d'une composante crustale. Au cours d'une seconde étude des rapports  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  des chromitites UG2, LG et MG de la Critical Zone du Complexe de Bushveld, McCandless *et al.* (1999) ont mis en évidence des compositions trop radiogéniques pour être dérivées du manteau ( $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  : UG2 = 0,153; MG : 0,129; LG : 0,140; manteau chondritique à 2043 Ma = 0,11). Ils ont estimé que ces rapports étaient issus de l'assimilation d'environ 5 % de croûte inférieure granulitique. Schoenberg *et al.* (1999) ont déterminé que l'enrichissement primaire en ÉGP des chromitites était mantellique, sur la base des compositions isotopiques en Os d'erlichmanites du Merensky Reef du Complexe de Bushveld. Selon ces auteurs, les rapports  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  obtenus dans les concentrés de chromites et les phases interstitielles des chromitites de la Critical Zone, sont dus à l'assimilation de croûte continentale dans le magma mantellique.

En revanche, les études des compositions isotopiques  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  des chromitites du Great Dyke (Zimbabwe) montrent des rapports  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  proches des compositions isotopiques du manteau ( $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{chromitites}} = 0,110\ 6$  à  $0,112\ 6$   $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{Manteau}} = 0,110\ 7$ , à 2580 Ma). Le processus de contamination crustale ne semble pas être le seul processus à l'origine des compositions isotopiques de ces chromitites (Schoenberg *et al.*, 1999).

Les compositions isotopiques  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  du Complexe de Stillwater varient de 0,110 0 à 0,172 0, impliquant la présence d'au moins deux sources d'Os. Selon Horan *et al.* (2001) une des sources serait un magma primitif avec des compositions isotopiques proches du manteau chondritique ( $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{Manteau}} = 0,109\,2$ , à 2700 Ma) et la seconde source serait un magma avec des compositions isotopiques plus radiogéniques, probablement causées par l'assimilation de la croûte.

### 1.3.2. OBJECTIFS

Les objectifs de ce projet de doctorat sont de:

- Identifier les processus à l'origine de la formation des niveaux riches en chromites (Variations de température, de pression, de  $f\text{O}_2$ , de composition chimique).
- Identifier l'origine de l'enrichissement en ÉGP (Fusion partielle du manteau, contamination par la croûte continentale, hydrothermalisme, diffusion des I-ÉGP de la chromite vers les sulfures).
- Développer une technique d'analyse des compositions isotopiques d'Os plus rapide et efficace.
- Étudier, pour la première fois, les compositions isotopiques d'Os *in situ* dans les laurites en inclusions dans les chromites d'intrusions litées.
- Proposer un modèle global de formation des chromitites et de leur enrichissement en I-ÉGP et Rh.

### 1.3.3. MÉTHODOLOGIE

#### 1.3.3.1. CHOIX DE LA ZONE D'ÉTUDE

Les chromitites de l'intrusion litée du Complexe de Stillwater ont été sélectionnées car :

- 1) de nombreuses études ont déjà été réalisées sur cette intrusion litée dont quelques-unes sur les compositions isotopiques Re-Os sur roches totales et sur des concentrés de chromites (Horan *et al.*, 2001; Lambert *et al.*, 1994; Marcantonio *et al.*, 1993; Martin, 1989).
- 2) de nombreux MGP riches en Os (laurites) ont été observés en inclusion dans les chromites (Barnes *et al.*, 2016; Prichard *et al.*, 2016-accepté).
- 3) le complexe a subi un métamorphisme de type schiste vert n'altérant pas les compositions des chromites (Barnes, 2000).

#### 1.3.3.2. ÉTUDE DES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES D'Os

L'enrichissement en I-ÉGP, et donc en Os, des chromites des chromitites fait du système isotopique Re-Os un outil adapté à l'étude de la source des magmas à l'origine de la cristallisation des chromites pour former les chromitites des larges intrusions litées. L'utilisation du couple isotopique Re-Os permettra d'avoir un accès direct à certaines caractéristiques de la source des magmas impliqués dans la formation des chromitites et de vérifier l'implication d'autres composants (par exemple : apports de matériaux crustaux par assimilation, mélange de différents magmas) dans la formation des chromitites stratiformes

des larges intrusions litées.

L'intérêt de l'étude du couple Re-Os est d'autant plus grand que, contrairement à l'Os, le Re n'entre pas dans les chromites ni dans les MGP en inclusion dans les chromites, les rapports isotopiques initiaux (corrigés de l'âge) seront donc plus précis. De plus, les chromites sont des minéraux mécaniquement et chimiquement résistants à l'altération (Luguet *et al.*, 2007). Les compositions isotopiques observées seront donc celles de la source et ne seront pas affectées par des événements post-magmatiques tels que l'hydrothermalisme ou le métamorphisme de faible intensité.

#### 1.3.3.3. ÉTUDE DES COMPOSITIONS EN ÉGP DES SULFURES INTERSTITIELS DES CHROMITITES

Les sulfures interstitiels seront caractérisés afin de comprendre leur effet sur le budget en ÉGP des roches ainsi que l'impact de l'altération et du métamorphisme sur les sulfures interstitiels et sur l'enrichissement en ÉGP des chromitites. Les compositions en ÉGP des sulfures seront étudiées afin d'identifier et de caractériser les phases porteuses d'ÉGP.

### 1.4. GÉOLOGIE DU COMPLEXE DE STILLWATER

Le Complexe de Stillwater est situé dans le Montana (États-Unis) sur la marge Nord des Beartooth Mountains. L'intrusion est exposée sur une surface de 180 km<sup>2</sup> avec une longueur de 42 km et une épaisseur stratigraphique préservée de 5 à 6 km. Cependant, il

existe des preuves géophysiques démontrant que le complexe s'étend sur plus de 100 km de longueur sous la surface (Bonini, 1982). Les auteurs de cette étude suggèrent que le Complexe de Stillwater couvre une surface de 3000 à 5000 km<sup>2</sup> dont seulement 5 % sont exposés. La pression estimée à partir du métamorphisme de contact et des inclusions fluides indique une profondeur de mise en place de 12 à 16 km (Hanley *et al.*, 2008; Thomson, 2008).

L'histoire géologique, la stratigraphie ainsi qu'une description des chromitites sont présentées afin de fournir le contexte géologique et géochimique à la base de ce projet de recherche.

#### 1.4.1. CONTEXTE GÉOLOGIQUE

Le tableau 1.2 présente les principaux événements de l'histoire géologique du Complexe de Stillwater. Les magmas du Complexe de Stillwater se sont mis en place dans la province archéenne du Wyoming à  $2709 \pm 1$  Ma (U-Pb sur baddaleyite; Wall et Scoates, 2016). Le complexe est principalement formé de lits de roches ultramafiques et mafiques. Le complexe n'affleure que partiellement, rendant impossible la détermination précise de la forme et de la taille originelle du complexe. Cependant, sur la base d'évidences géophysique, Bonin (1982) suggère que la surface minium du complexe est de 3 000 km<sup>2</sup> et que son volume minimum est de 22 000 km<sup>3</sup>. Seule une portion du complexe est exposée dans un bloc de faille le long de la marge Nord des Beartooth Mountains. Environ 5 500 m de roches litées sont préservées entre le contact intrusif inférieur du complexe et la discontinuité tronquant le sommet de l'intrusion.



Le complexe est recoupé par des plutons de monzonite quartzifère, des dykes mafiques protérozoïques, dont les âges varient de 2650 Ma (Sm-Nd; Longhi *et al.* 1983) à 1 640 Ma et 2 441 Ma (K-Ar, Baadsgaard et Mueller, 1973), et des sills tertiaires felsiques et intermédiaires. Le complexe a également subi plusieurs épisodes de déformation résumés dans le tableau 1.2. Le complexe a subi du métamorphisme de faible grade et une foliation pénétrative (1600-1800 Ma) possiblement accompagnés de chevauchement. Au cours de l'orogénèse des Laramides, datée du Crétacé tardif, le complexe a été affecté par la mise en place de sills et de dykes de compositions intermédiaires et par des déformations provoquant le chevauchement du complexe lors du soulèvement des Beartooth Mountains. Le complexe présente des structures de chevauchement, il est aussi recoupé par un système de failles inverses à pendage dirigé vers le sud (Figure 1.6.). Ces failles ont tronqué et ont dissimulé une partie des roches hôtes des minéralisations en Ni-Cu-Cr-ÉGP localisées dans la Peridotite Zone et le JM-Reef (Figure 1.6.).

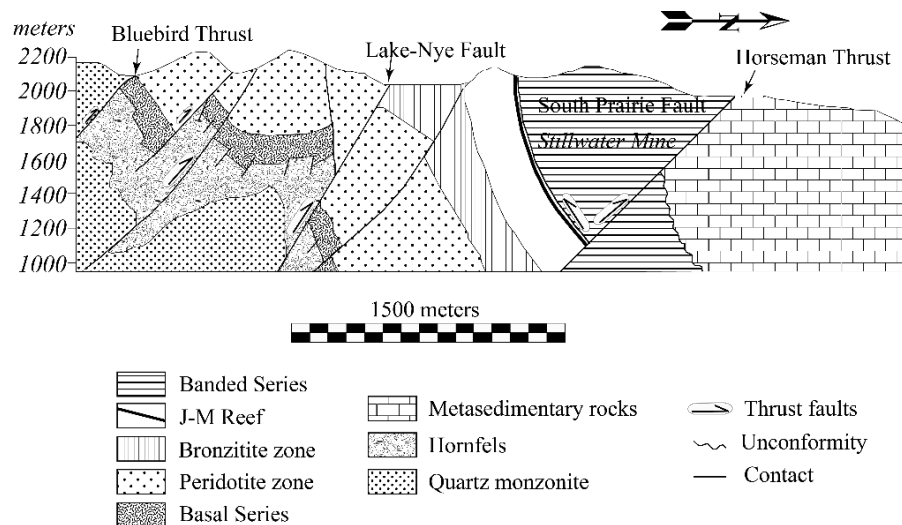


Figure 1.6.: Structure du Complexe de Stillwater. Modifié d'après Turner *et al.* (1985).

Âge	Évènement
Archéen moyen <i>&lt;3270 Ma</i>	Dépôt des sédiments hôtes Déformation de la séquence sédimentaire et métamorphisme régional
Archéen tardif <i>2700 Ma</i>	Système de failles décrochantes et mise en place des magmas du Stillwater Intrusion de pluton de série granitoïde et métamorphisme de contact
Protérozoïque précoce <i>2700-2400 Ma</i>	Mise en place de dykes mafiques
<i>1800 - 1600 Ma</i>	Mise en place de dykes mafiques, déformation pénétrative, métamorphisme de grade schiste vert
Cambrien pré-moyen	Faïlles, Rotations et érosion
Cambrien moyen	Subsidence du Complexe de Stillwater
Cambrien moyen au Crétacé précoce	Dépôt de 2400 à 3000 m de sédiments marins et continentaux
Crétacé tardif	Début de la déformation des Laramides
Eocène moyen au Pliocène	Érosion et soulèvement

#### 1.4.2. STRATIGRAPHIE

Le complexe a été divisé en cinq séries: la Basal Serie, l'Ultramafic Series et les Lower, Middle et Banded Serie (McCallum *et al.*, 1980). Le dépôt d'ÉGP, le JM Reef, est situé ~ 200 m au-dessus du contact entre l'Ultramafic Series et la Lower Banded Serie. Notre étude ne concerne que les roches de l'Ultramafic Series; par conséquent, seule cette série sera décrite ci-dessous. Les autres séries ont été décrites par McCallum (2002) et par Zientek *et al.* (2002).

L'Ultramafic Serie est composée de cumulats d'olivines, d'orthopyroxènes et de

chromites et est subdivisée en deux zones: i) la Peridotite Zone (700 m d'épaisseur environ) dont les phases cumulus sont olivine  $\pm$  orthopyroxène  $\pm$  chromite; et ii) la Bronzitite Zone (370 m d'épaisseur environ) dont la principale phase cumulus est l'orthopyroxène (Jackson, 1961; Raedeke et McCallum, 1984). La Peridotite Zone est constituée d'unités cycliques dont l'épaisseur varie du mètre à une dizaine de mètres. Une unité cyclique typique commence par un cumulat d'olivines comprenant un niveau de chromite. Le cumulat d'olivines est recouvert par un cumulat olivine-orthopyroxènes dont le rapport Ol/Opx diminue vers le haut de la stratigraphie. La disparition des cumulats d'olivines marque le contact inférieur des cumulats d'orthopyroxènes au sommet du cycle. Les contacts au sein d'une unité cyclique sont généralement graduels tandis qu'ils sont plutôt abrupts entre chaque cycle. Le nombre de cycles observés varie de 8 dans le secteur de West Fork à 24 dans le secteur de Mountain View (Cooper, 1997).

Des traces de sulfures sont observées localement dans les unités cycliques de la Peridotite Zone. Des accumulations de sulfures massifs sont observées dans la chromite G dans les secteurs de Iron Mountain et de la mine Mouat-Sampson.

La Bronzitite Zone est principalement constituée de cumulats d'orthopyroxènes. Des niveaux d'orthopyroxènes et de chromites sont observés localement à proximité du sommet de cette zone. Des nodules de pegmatoïdes sont observés à proximité du sommet de la Bronzitite Zone contenant une matrice de sulfures disséminés enrichie en ÉGP (Volborth et Housley, 1984).

#### 1.4.3. CARACTÉRISTIQUES DES CHROMITITES DU COMPLEXE DE STILLWATER

Des chromitites massives et semi-massives sont présentes dans la partie basale des unités cycliques de la Peridotite Zone, mais sont aussi observées localement dans les cumulats d'orthopyroxènes à proximité de la Bronzite Zone. L'épaisseur des chromitites varie du millimètre à plusieurs mètres. Les chromitites sont nommées de A à K de la base vers le sommet de la section (Jackson, 1969) et contiennent moins de 0,01 % de sulfures (Barnes *et al.*, 2016; Foote et Nicholson, 1990; Mann *et al.*, 1985; Page, 1971). Le Cr# ( $\text{Cr\#} = 100 \times \text{Cr} / (\text{Cr} + \text{Al})$ ) des chromites varie de 58 à 69 (Pagé *et al.*, 2012).

Les chromites des chromitites du Complexe de Stillwater sont de formes automorphes et leurs tailles peuvent varier de 0,01 à 4,0 mm (moyenne = 0,25 mm). Les contacts entre les chromites et les silicates des phases interstitielles sont arrondis tandis que les contacts entre les grains de chromites sont rectilignes. L'observation de joints triples à 120 ° et de grains grossiers au centre des chromitites comparativement aux marges suggère une recristallisation des chromites, probablement au cours du refroidissement de l'intrusion (Waters et Boudreau, 1996). Les silicates interstitiels aux chromites sont les suivants : olivines corrodées et orthopyroxènes, clinopyroxènes, plagioclases, amphiboles, phlogopites et quelques rares sulfures.

Les chromitites du Complexe de Stillwater contiennent des inclusions de sulfures. Celles-ci sont présentes sous trois formes différentes: i) en inclusion dans les chromites, ii) associées aux inclusions silicatées dans les chromites et iii) en inclusion dans les silicates

interstitiels aux chromites (Barnes *et al.*, 2016; Foose et Nicholson, 1990; Page, 1971).

Barnes *et al.* (2016), ont décrits en détail les inclusions de laurites présentes dans les chromites des chromitites du Complexe de Stillwater. Celles-ci sont généralement de petites tailles (5 à 15  $\mu\text{m}$  de diamètre) et sont parfois associées à des sulfures de métaux communs de petites tailles (de 1 à 4  $\mu\text{m}$  de diamètre).

Peu d'études ont été réalisées sur les sulfures interstitiels des chromitites du Complexe de Stillwater. Seules les chromitites B, G et H ont été étudiées (Foose et Nicholson, 1990; Page, 1971). Ces auteurs ont démontré la faible quantité de ces sulfures ( $< 1\%$  modal). Les assemblages sont principalement constitués de pentlandites, suivis en abondance de pyrrhotites et chalcopyrites, avec localement des heazlewoodites. Ces auteurs ont conclu que les sulfures étaient d'origine magmatique. Aird *et al.* (2016) ont réalisé une étude des sulfures dans les roches silicatées sur l'ensemble du Complexe de Stillwater et ont montré que les assemblages étaient composés en proportion variables de pyrrhotite, chalcopyrite, pentlandite  $\pm$  pyrite. Ces auteurs suggèrent que les sulfures sont formés par la remobilisation de S, Ni et Cu par un fluide de haute température.

## **1.5. PLAN DE LA THÈSE**

Cette thèse a été divisée en différents chapitres représentant chacun les différentes étapes de la recherche de ce doctorat. La présente thèse est donc constituée de quatre chapitres majeurs.

Le chapitre 2 portera sur la caractérisation des sulfures interstitiels des chromitites du Complexe de Stillwater et sur l'enrichissement des ÉGP dans ces sulfures. Le chapitre 3 décrira le développement de la méthodologie d'analyses des compositions isotopiques d'Os par « Sparging ». Le chapitre 4 sera présenté sous la forme d'un article qui a été soumis à la revue *Lithos* et traitera des résultats et conclusions des analyses *in situ* des compositions isotopiques d'Os des laurites en inclusion dans les chromites des chromitites du Complexe de Stillwater. Pour finir, le chapitre 5 présentera une synthèse des observations et des résultats obtenus au cours de cette thèse.

## CHAPITRE 2:

### ÉTUDE DES SULFURES INTERSTITIELS DANS LES CHROMITITES DU COMPLEXE DE STILLWATER

#### 2.1. INTRODUCTION

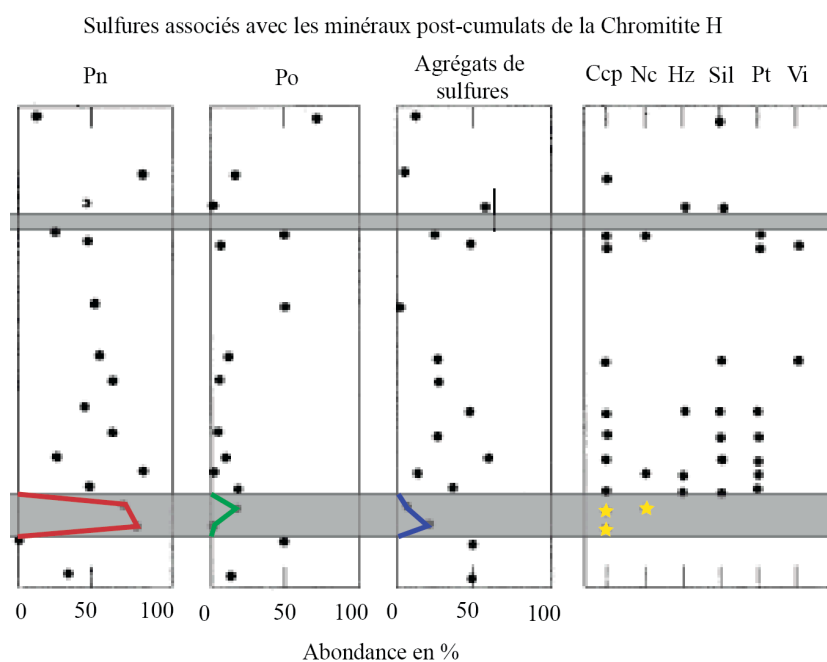
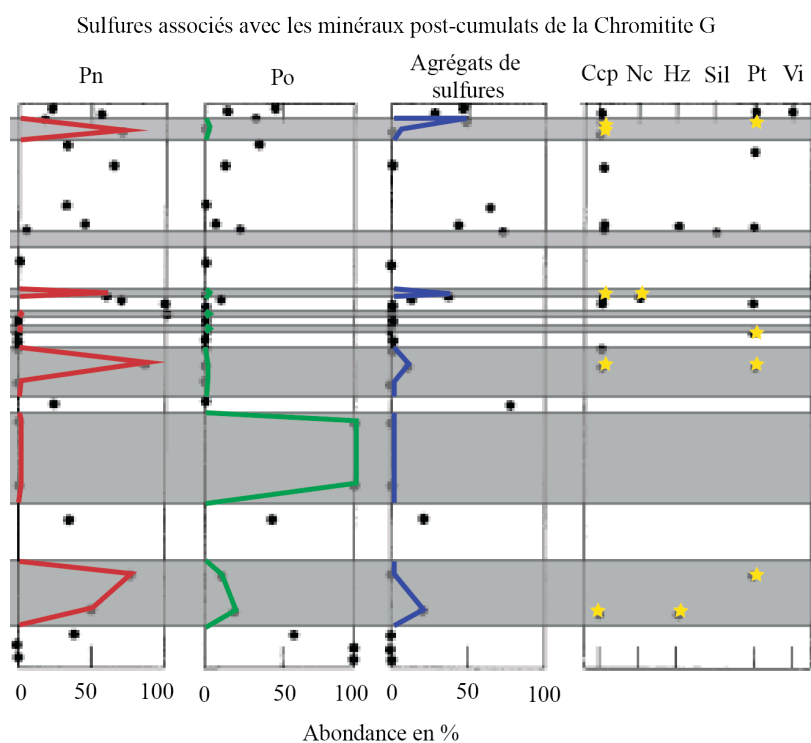
Les chromitites des Ultramafic Series du Complexe de Stillwater montrent un enrichissement en ÉGP. Dans les roches ignées, les ÉGP sont principalement concentrés dans les phases sulfurées. Cependant, les teneurs en S des chromitites sont trop faibles pour former d'importantes quantités de sulfures ( $S < 0,01$  wt%, Barnes *et al.*, 2016). De plus, le rapport S/Se des chromitites est inférieur à celui du manteau ( $S/Se_{\text{chromitite}} < 1\ 500$ ;  $S/Se_{\text{manteau}} = 3000$ ). Le Se étant moins mobile que le S, les rapports S/Se inférieur au rapport S/Se du manteau sont interprétés comme étant le résultat d'une perte de S au cours des processus post-cristallisation (Queffurus et Barnes, 2015). Ces observations ainsi que l'étude des MGP, et de leurs sulfures associés, en inclusions dans les chromites semblent mettre en évidence une perte de S de ces roches résultant en la concentration en ÉGP dans les MGP (Barnes *et al.*, 2016). Il est à noter que dans la suite de ce chapitre l'utilisation du terme « sulfures » fait référence aux sulfures de métaux communs.

Peu d'études des sulfures interstitiels dans les cumulats de chromites d'intrusions litées ont été réalisées. Les seules études disponibles, sur les sulfures interstitiels du Complexe de Stillwater, concernent les chromitites G et H (Page, 1971) et la chromitite B

(Foose et Nicholson, 1990). Cooper (1997) a calculé les compositions modales des chromitites et a déterminé qu'elles contenaient moins de 0,09 % modal de sulfures.

Page (1971) a mené une étude détaillée des sulfures et MGP dans les chromitites G et H et a mis en évidence des teneurs en sulfures très faibles (0,007 à 0,01 % modal). Cet auteur a déterminé que la chromitite G est constituée de grains plus petits (5 à 10  $\mu\text{m}$ ) que la chromitite H (10 à 20  $\mu\text{m}$ ). Les proportions montrent que la pentlandite (Pn) est la phase sulfurée la plus abondante dans les chromitites G et H tandis que la chalcopyrite (Ccp), la pyrrhotite (Po) et l'heazlewoodite (Hz) sont observées localement (Figure 2.1.).





*Figure 2.1.: Abondance des sulfures interstitiels dans les chromitites G et H. (modifiée d'après Page, 1971). Les chromitites sont représentées par les encadrés gris, l'abondance des sulfures observés est mise en évidence en rouge pour les Pn, en vert pour les Po, en bleu pour les agrégats de sulfures ( $Pn+Po\pm Ccp\pm Nc\pm Hz$ ) et en jaune pour les phases présentes ponctuellement. Pn= Pentlandite, Po = Pyrrhotite, Ccp = Chalcopyrite, Nc = Nicolite, Hz = Heazlewoodite, Sil = Phase silicatée, Pt = MGP, Vi = Violarite.*

Page (1971) a été le premier à décrire les MGP dans les chromites des chromitites G et H. Bien qu'aucune description détaillée n'a pu être réalisée, il a estimé que, dans la chromitite G, les proportions de MGP présents en inclusions dans les chromites étaient de 16,5 % alors que les proportions de MGP présents en inclusions dans les sulfures interstitiels étaient de 1,1 %. Dans la chromitite H, les MGP représentent 6,7 % des inclusions dans les chromites tandis que 3,3 % étaient présents dans les phases interstitielles et 0,8 % des agrégats de sulfures interstitiels contenaient des MGP (Page, 1971).

Talkington et Lipin (1986) ont mené une étude sur les MGP des chromitites du Complexe de Stillwater. Ils ont étudié les chromitites A, C, E, G, K et J et ont démontré que les laurites étaient les seuls MGP présents dans les chromitites. Les laurites sont situées dans les chromites, elles sont automorphes et mesurent 20  $\mu\text{m}$  en moyenne.

Foose et Nicholson (1990) ont décrit les inclusions de sulfures dans 12 échantillons de la chromitite B. Les 7 échantillons riches en chromites étudiés possèdent très peu de sulfures (0,02 à 0,016 % modal) et la taille des grains de sulfures est de 12 à 18  $\mu\text{m}$ . Les inclusions de sulfures reportées par Foose et Nicholson (1990) sont principalement constituées d'assemblages ignés composés de Pn (52 %), de Po (25 %), de Ccp (22 %) et localement des Hz (Tableau 2.1.). Ils concluent que les inclusions représentent des gouttelettes de magmas sulfurés piégées.

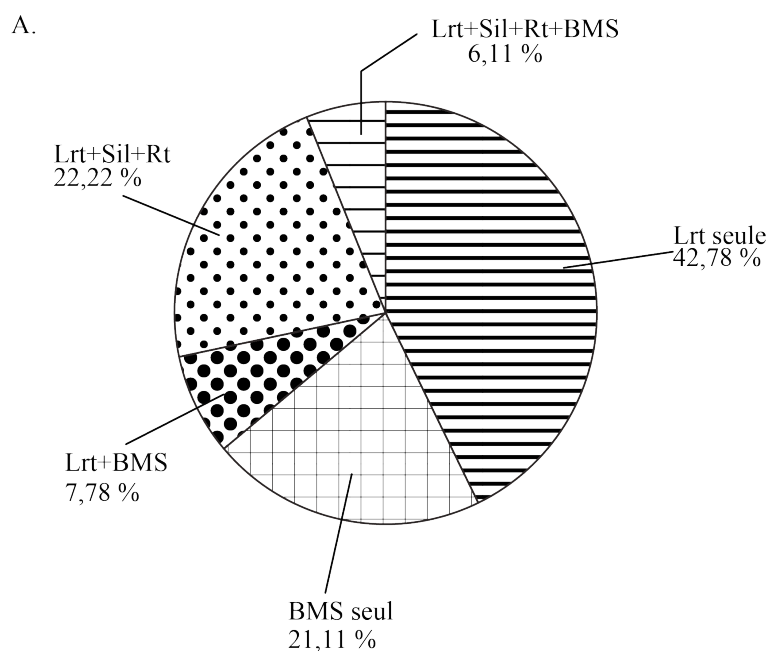
*Tableau 2.1.: Distribution (en %) des assemblages de phases sulfurées inclus dans les chromites de la partie supérieure de la chromitite B.*

Assemblage	1A	1B	3	5A	5B	7A	7B
Po	6,2	5,3	10	3	18	14,5	19,6
Pn	26,2	34,7	20,3	41,8	10	27	16,4
Ccp	10,8	17,1	44,7	1,5	56	12,5	8,2
Po+Pn	27,6	24	7,5	38,8	-	35,8	44
Po+Ccp	4,6	5,1	8,8	4,5	4	6,2	2,3
Pn+Ccp	18,5	8	5,6	4,5	6	1	3,7
Po+Pn+Ccp	4,6	5,1	2,5	5,9	6	1	2,2
Ni	-	-	-	-	-	1	2,9
H <sub>2</sub>	-	-	0,6	-	-	-	-
Po+H <sub>2</sub>	1,5	0,7	-	-	-	1	-
Sp	-	-	-	-	-	-	0,7

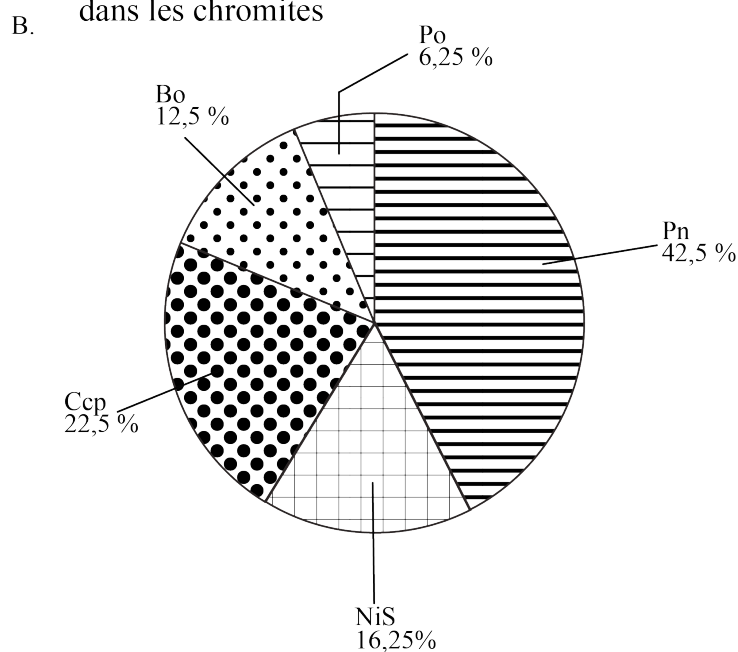
*1: Chromite semi-massive à massive (4 à 6 cm d'épaisseur). 3: Chromite semi-massive à massive (1 à 2 cm d'épaisseur), 5: Chromitite (2 à 8 cm d'épaisseur), 7: Chromitite (12 à 13 cm d'épaisseur). Les abréviations sont les mêmes que celles utilisées dans la figure 2.1., avec Sp = Sperrylite.*

Barnes *et al.* (2016) ont reporté les inclusions dans les chromites de toutes les chromitites, mais ne se sont pas intéressés aux assemblages de sulfures interstitiels. Les inclusions dans les chromites sont généralement très petites (5 à 15  $\mu\text{m}$  de diamètre) et sont principalement composées de laurites (Figure 2.2.A.). Certaines de ces inclusions sont associées à des sulfures (1 à 4  $\mu\text{m}$  de diamètre) (Figure 2.2.A). La majorité des sulfures associés aux laurites en inclusions dans les chromites sont des sulfures de Ni (Pn et Mil), suivis en abondance par les sulfures de Cu (Ccp + Bo) tandis que les Po sont très rares. Les proportions des assemblages observés sont reportées dans la figure 2.2.B.

### Proportions des inclusions observées dans les chromites

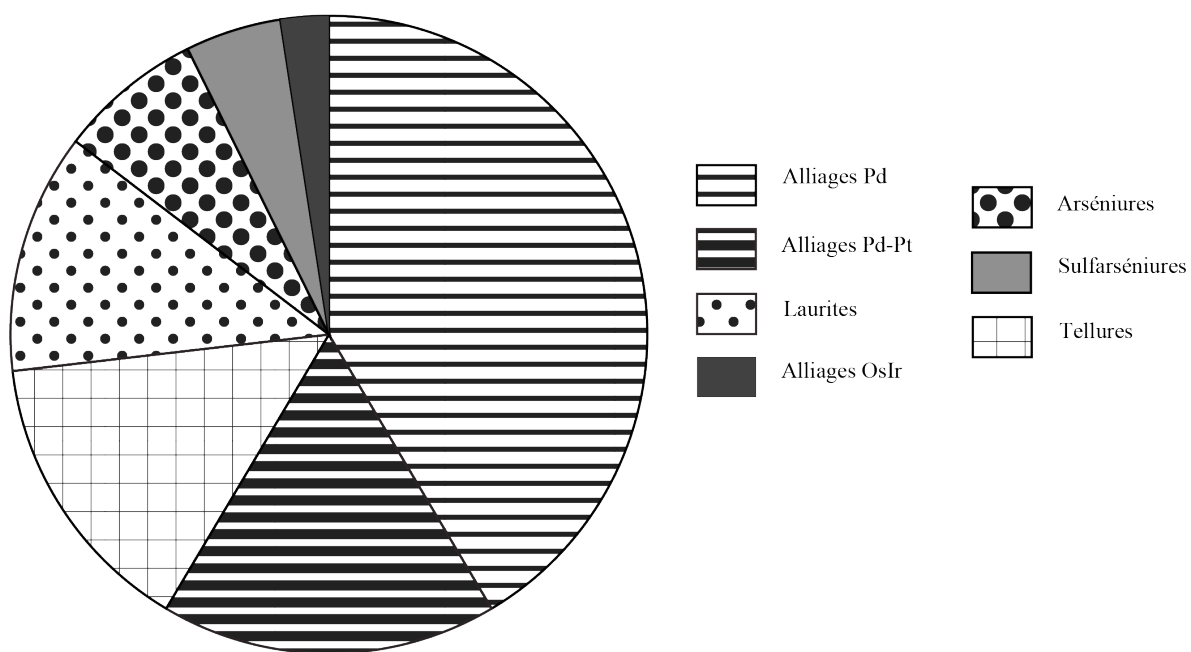


### Proportions des sulfures observés en inclusions dans les chromites



*Figure 2.2.: Nature et abondance relative des inclusions de sulfures et de MGP observées dans les chromites des chromitites du Complexe de Stillwater. A: Proportions des assemblages en inclusions dans les chromites. B: Proportions des assemblages de sulfures dans les inclusions dans les chromites. Les abréviations utilisées sont les mêmes que dans la figure 2.1., avec Bo = Bornite, Rt = Rutile, Lrt = Laurite et BMS = sulfures de métaux de base.*

Prichard *et al.* (2016-accepté) ont décrit les inclusions dans les chromites des chromitites du Complexe de Stillwater de façon plus détaillée et ont étudié les sulfures interstitiels et les phases porteuses d'ÉGP interstitielles des chromitites A, B et J. Ils ont observé que les phases porteuses d'ÉGP sont dominées par des alliages contenant du Pd (41,6 %) et, dans une moindre mesure, par des alliages de Pd+Pt (17,1 %) par des tellurures (14,6 %) et par des laurites (12,2 %; voir figure 2.3.). Les arséniures (7,3 %), les sulfarséniures (4,9 %) et les alliages d'Os+Ir (2,4 %) sont également présents, mais en moindres proportions (Prichard *et al.*, 2016-accepté). Les phases porteuses d'ÉGP observées sont généralement associées avec des sulfures, principalement avec de la Ccp et/ou de la Mil. Leur étude permet de conclure que le budget roche totale de Rh, de Pt et de Pd étaient principalement concentrés dans les sulfures et les MGP interstitiels et que la contribution en ces éléments provenant des phases en inclusions dans les chromites des chromitites était mineure. À l'opposé, les budgets roches totales d'Os, d'Ir et de Ru pouvaient clairement s'expliquer par les nombreux MGP (principalement des laurites) en inclusions dans les chromites des chromitites et que la contribution en ces éléments des laurites et des alliages interstitiels était mineure.



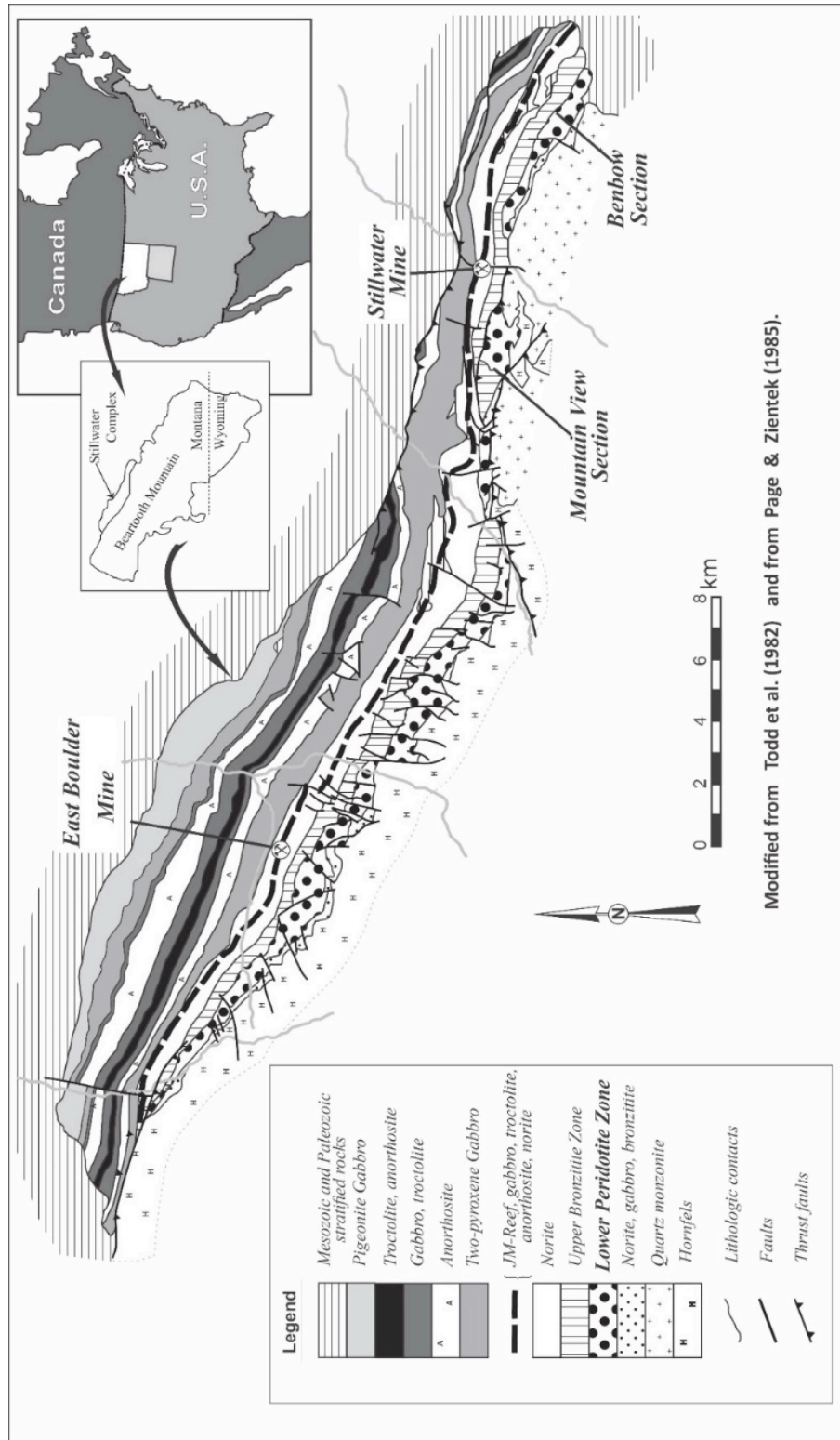
*Figure 2.3.: Proportions des phases porteuses d'ÉGP interstitielles des chromitites A, B et J observées par Prichard et al. (2016-accepté).*

Ce chapitre traitera des phases porteuses d'ÉGP et des sulfures interstitiels observés dans les chromitites C, G, H, I et K qui n'ont pas encore été documentés. Les sections polies de ces chromitites ont été analysées à la microsonde et au MEB (Microscope Électronique à Balayage) afin d'identifier et de caractériser les sulfures présents et de déterminer dans quelles phases les ÉGP sont concentrés.

Aucune synthèse des données minéralogiques et texturales des sulfures interstitiels de l'ensemble des chromitites du Complexe de Stillwater n'ont été menées à ce jour. Les données existantes dans les sulfures interstitiels des chromitites A, B et J, obtenues par Prichard *et al.* (2016-accepté) seront compilées avec les nouvelles observations de sulfures interstitiels des chromitites C, G, H, I et K qui n'ont pas encore été étudiées.

## **2.2. PRÉSENTATION DES ÉCHANTILLONS ET TECHNIQUES ANALYTIQUES**

Cette étude porte sur 5 sections polies d'échantillons des chromitites C, G, H, I et K du Complexe de Stillwater prélevés le long de deux traverses dans les secteurs de Mountain View et Benbow (Figure 2.4.). Les sections polies ont été sélectionnées afin de compléter l'étude réalisée par Prichard *et al.* (2016-accepté) s'intéressant aux sulfures interstitiels et aux MGP observés dans les chromitites A, B, et J. Dans l'objectif de mettre en évidence ou non l'implication de l'altération dans l'abondance des ÉGP nous avons sélectionné la section polie ST004G3 issu du secteur de Mountain View, ce secteur est plus altéré que le secteur de Benbow d'où proviennent les autres sections polies.



Modified from Todd et al. (1982) and from Page & Zientek (1985).

*Figure 2.4.: Carte géologique du Complexe de Stillwater (Montana, États-Unis), modifiée d'après Todd et al. (1992) et Page et Zientek (1985).*



Les sulfures ont été repérés au microscope optique en lumière réfléchie à l'UQAC avant d'être identifiés à l'aide d'un Microscope Électronique à Balayage JEOL (MEB) situé au centre de recherche sur l'Aluminium (CURAL) à l'UQAC. Afin de préparer les échantillons pour les analyses au MEB, les sections polies ont été recouvertes d'un film conducteur de C (coating) qui permet d'éviter l'accumulation de champs électriques et statiques dans l'échantillon (ce qui diminue le contraste de l'image). Les images ont été obtenues par l'analyse des électrons rétrodiffusés. Lors des analyses l'intensité utilisée était de 20 keV avec une distance de travail de 12 mm. Au début de chaque session d'analyse, des standards ont été analysés dans le but d'étalonner l'appareil (S et Fe : Marcasite, Ni: Pentlandite; Cu: Cuprite; Co: CoAsS). La petite taille des grains ainsi que la probable mauvaise qualité de la couverture de carbone suggèrent que la calibration au MEB ne semble pas satisfaisante pour des analyses quantitatives, les échantillons ont donc été réanalysés à la microsonde de l'université de McGill.

Afin de calibrer les données obtenues par MEB, de nouvelles analyses ont été réalisées à la microsonde (JXA JEOL-8900L) de l'université de McGill. Ces nouvelles analyses ont été réalisées avec une intensité de 20 keV, un courant de 30 nA et un faisceau de 3  $\mu\text{m}$  pour une durée de 20 secondes. De la même façon que pour le MEB, des standards (Pn, Ccp et CoNiAs) ont été analysés pour étalonner l'appareil. Les limites de détections sont reportées dans le tableau 2.2.

*Tableau 2.2.: Limites de détection obtenues lors des analyses à la microsonde de l'Université McGill (en % poids).*

	S	Ni	Fe	Co	Cu
Pn, Hzl, Mill	0,02	0,04	0,02	0,03	0,03
Ccp, Cc	0,02	0,04	0,02	0,03	0,03

## 2.3 DESCRIPTION PÉTROGRAPHIQUE ET IDENTIFICATION DES SULFURES.

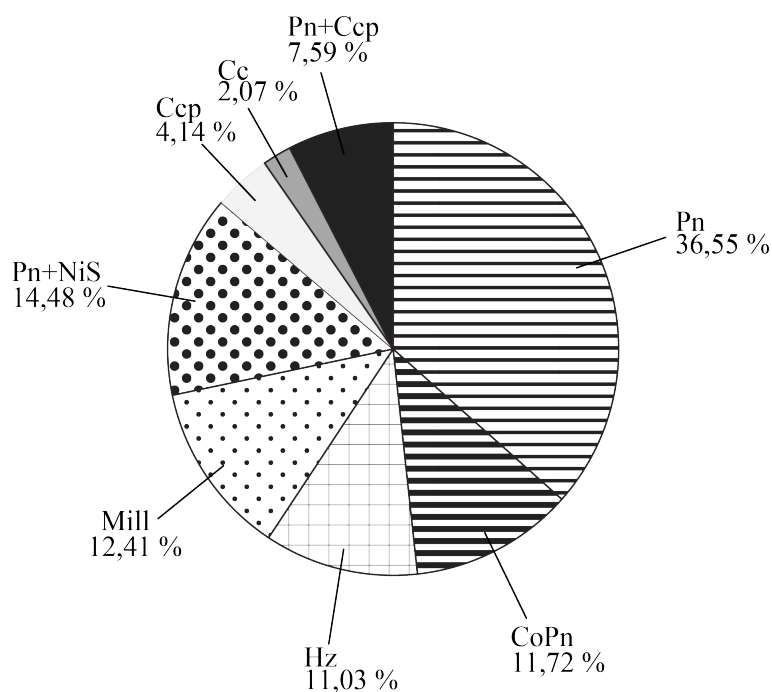
Toutes les sections polies observées contiennent des sulfures dont les abondances sont très faibles ( $\ll 0,1$  % modal). Les sulfures sont interstitiels dans toutes les sections polies à part dans la section polie de la chromitite G où les sulfures observés sont présents en association avec les inclusions silicatées situées dans les chromites. Les chromitites H et I contiennent les plus grands nombres de sulfures tandis que la chromitite K contient moins de grains de sulfures. Les sulfures ont un diamètre moyen de  $24,85 \mu\text{m}$ , le diamètre moyen des grains est plus important dans la chromitite C alors que les grains les plus fins ont été observés dans la chromitite K.

Afin de contrôler la qualité des analyses semi-quantitatives effectuées au MEB, certains grains ont été réanalysés à l'aide de la microsonde de l'université de McGill. Ces nouvelles analyses ont permis d'appliquer un facteur de correction qui améliore la qualité des résultats obtenus au MEB. Les compositions obtenues au MEB et corrigées d'après les compositions obtenues à la microsonde ont été reportées en annexes. Les phases de sulfures observées sont principalement des Pn et des Hz avec de rares Ccp. Les observations à la microsonde ont révélé la présence notable de mélange de phases. Il a, en effet, été possible d'observer de fines textures d'exsolutions de sulfures de Ni et Ccp dans la Pn non visibles

au MEB, ce qui peut expliquer les proportions non stœchiométriques des éléments obtenues au MEB. Il est important de noter que, compte tenu de la taille des exsolutions, il n'a pas toujours été possible d'analyser les deux phases sulfurées présentes. Le nombre de sulfures interstitiels observés dans chaque chromitite est reporté dans le tableau 2.3. et dans la figure 2.5.

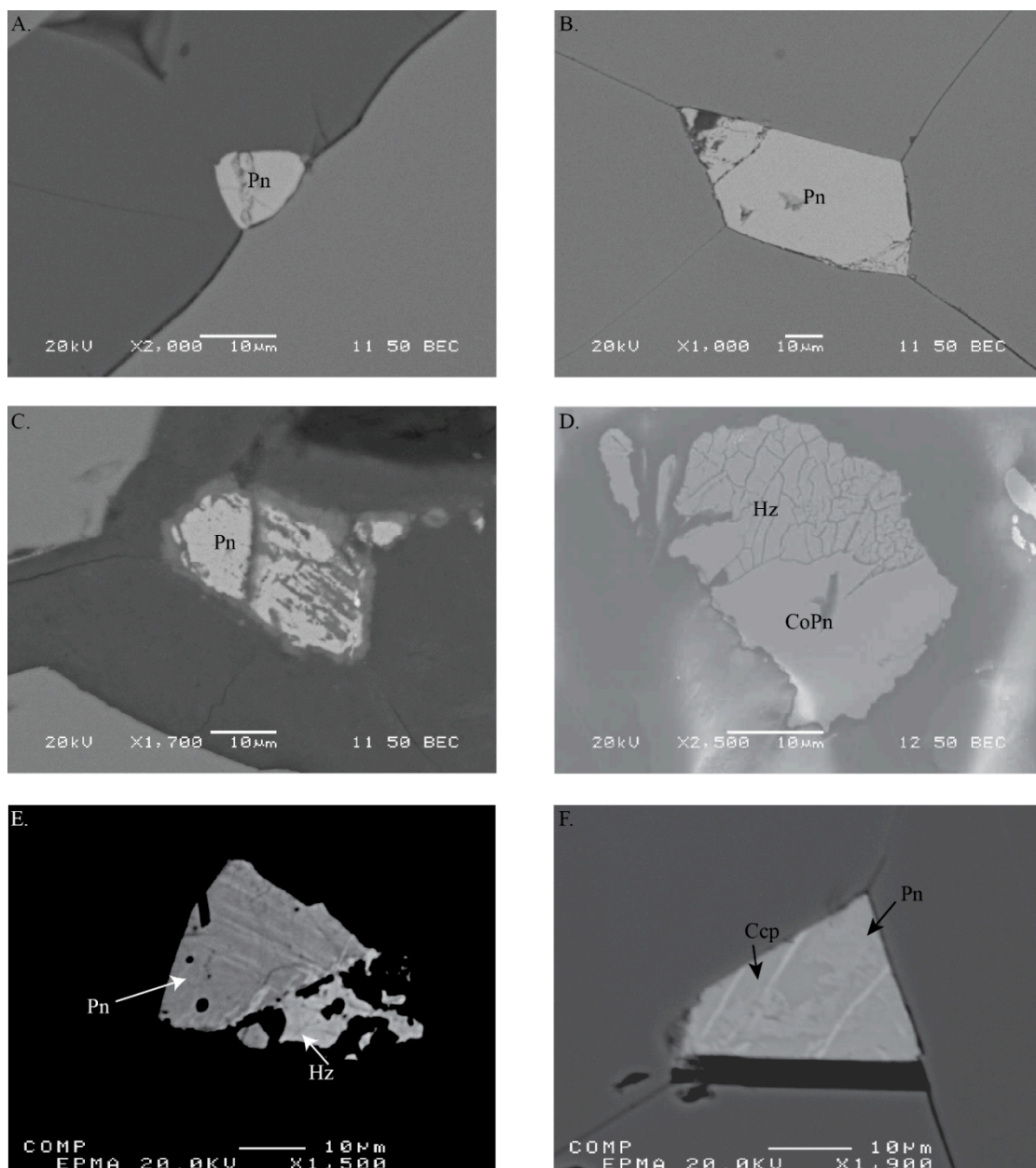
*Tableau 2.3.: Proportions de phases observées dans chaque échantillon étudié du Complexe de Stillwater. Les abréviations utilisées sont les mêmes que précédemment, avec Cc = Chalcocite et CoPn = pentlandite riche en Co.*

	Pn	CoPn	Hz	Mill	Pn+NiS	Ccp	Cc	Pn+Ccp
ST009C2	-	12	2	4	-	-	1	-
ST013H1	53	-	-	-	-	6	-	-
ST014I	-	-	14	14	21	-	2	2
ST002K2	-	5	-	-	-	-	-	-



*Figure 2.5.: Proportions de phases observées dans les phases interstitielles des chromitites du Complexe de Stillwater.*

Les sulfures interstitiels s'observent principalement au contact avec la chromite. Les contacts entre les sulfures et les chromites peuvent être francs et rectilignes à légèrement courbes et les grains de sulfures sont soit i) semi-imbriqués dans la chromite (Figure 2.6.A.), soit ii) localisés à la jonction entre plusieurs grains de chromites (Figure 2.6.B.). Certains sulfures sont situés dans les phases silicatées interstitielles (Figure 2.6.C.). Les textures des sulfures sont principalement altérées avec de rares textures magmatiques (Figure 2.6.D.). Les textures d'altération observées sont des textures de remobilisation des sulfures ainsi que des exsolutions. En effet, les Pn contiennent des exsolutions de sulfures de Ni (Hz et/ou Mil, Figure 2.6.E.) et des exsolutions de sulfures de Cu (Ccp, Figure 2.6.F.). Lorsque les sulfures ont des textures magmatiques ils sont observés à l'équilibre avec les chromites en contact.



*Figure 2.6.: Images en électrons rétrodiffusés illustrant l'emplacement des sulfures dans les chromitites: A : Photo MEB d'une Pn imbriquée dans une chromite de la chromitite H; B: Photo MEB d'une Pn localisée aux joints triples de grains de chromites dans la chromitite H; C: Photo MEB d'une Pn interstitielle dans la chromitite K; D: Photo MEB d'une CoPn de texture magmatique associée à une Hz de texture fracturée dans la chromitite C; E: Photo microsonde d'exsolution d'Hz dans une Pn de la chromitite I; et F: Photo microsonde d'exsolution de Ccp dans une Pn dans la chromitite H.*

Bien qu'il soit possible de faire une description générale des sulfures observés, chaque niveau de chromites possède ces propres caractéristiques et sera décrit en détail ci-après.

#### *Chromitite C*

Les sulfures y sont abondants comparativement aux autres chromitites, le diamètre des grains varie de 2,72 à 74,29  $\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen de 31,46  $\mu\text{m}$  (N = 12). Les sulfures identifiés sont des pentlandites riches en Co (CoPn), des Hz et des Mil. La majorité des sulfures présents sont des CoPn généralement au contact avec la chromite (N = 10). Les Hz et deux CoPn sont observées dans les phases silicatées interstitielles. Les sulfures présents ont des textures démontrant de l'altération. Un agrégat de sulfure a été observé, il est composé d'une phase de CoPn montrant une texture magmatique et d'une phase de Mil présentant des fractures (Figure 2.6.E.). Trois CoPn sont présentes avec des exsolutions de Mil et une CoPn est observée avec des exsolutions de Hz (Figure 2.6.F.). Ces observations semblent démontrer un lien entre la présence de l'Hz et de la Mil et le degré d'altération de la roche.

#### *Chromitite G*

Seuls quatre sulfures associés à des phases silicatées en inclusion dans la chromite sont observés dans la section polie de la chromitite G. Leurs diamètres varient de 1,82  $\mu\text{m}$  à 55,51  $\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen de 17,51  $\mu\text{m}$ . Deux Pn montrant une texture magmatique ont été observées ainsi qu'une Ccp et une phase de sulfure de FeNiCu altérée.

### *Chromitite H*

La chromitite H contient la plus grande quantité de sulfures avec un diamètre moyen de 29,97  $\mu\text{m}$  (N= 83). Dans cette section polie, tous les sulfures sont situés au contact avec la chromite. La majorité des sulfures sont des Pn légèrement altérées (N = 53). On observe également des Ccp, deux chalcocites (Cc) et des grains de Pn contenant des exsolutions de Ccp. Les sulfures présentent généralement des textures d'altération moins importantes que dans les autres chromitites.

### *Chromitite I*

La chromitite I contient aussi beaucoup de sulfures de grande taille dont le diamètre varie de 7,40  $\mu\text{m}$  à 58,30  $\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen de 25,61  $\mu\text{m}$  (N = 69). Les sulfures sont principalement altérés et sont en contact avec la chromite. Les sulfures observés sont principalement des sulfures de Ni (NiS) et des Pn contenant des exsolutions de NiS et des Hz et Mil. On note également la présence d'une Cc et de deux grains de Pn contenant des exsolutions de Ccp.

### *Chromitite K*

La chromitite K contient peu de sulfures, leur diamètre varie de 2,72  $\mu\text{m}$  à 17,00  $\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen de 10,96  $\mu\text{m}$  (N=5). Les sulfures présents sont des CoPn situées dans les phases silicatées interstitielles et sont altérés.

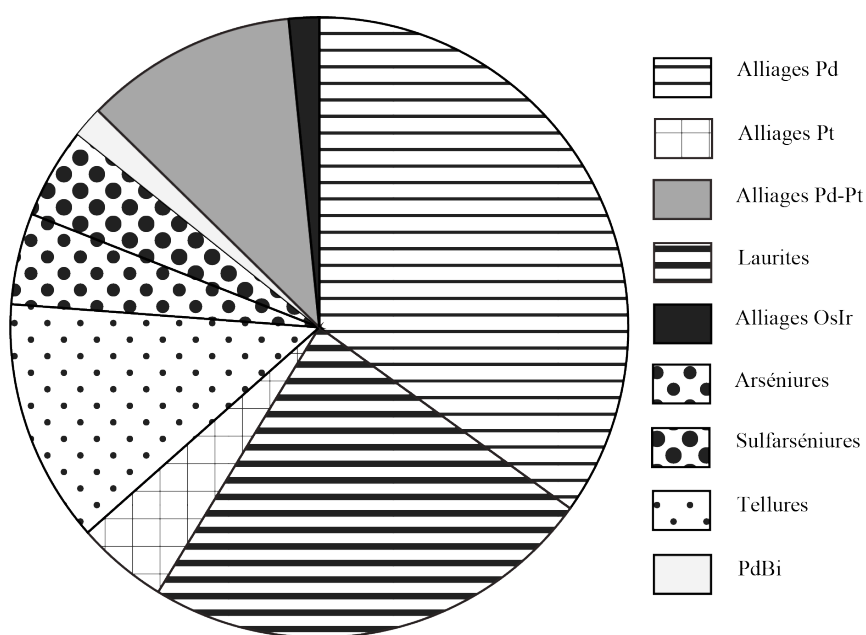
## **2.4. DESCRIPTION PÉTROGRAPHIQUE ET MINÉRALOGIQUE DES PHASES PORTEUSES D'ÉGP**

### **2.4.1. DESCRIPTION PÉTROGRAPHIQUE**

Une grande variété de phases porteuses d'ÉGP a été observée dans les différentes chromitites et seront décrites ci-après. Les résultats de l'étude de Prichard *et al.* (2016-accepté) seront compilés avec nos propres observations afin de faire un inventaire le plus complet possible des phases porteuses d'ÉGP interstitielles aux chromites des chromitites du Complexe de Stillwater.

Les phases porteuses d'ÉGP interstitielles sont dominées par les alliages de Pd suivis en abondance par les laurites et des alliages de Pt. Les tellurures, arséniures, sulfarséniures et bismuthures de Pd sont observés ponctuellement (Figure 2.7. et tableau 2.4). Le nombre de phases porteuses d'ÉGP est plus important dans la chromitite B tandis que les chromitites G et J contiennent le moins de phases porteuses d'ÉGP (Tableau 2.4).





*Figure 2.7.: Compilation du nombre des différentes phases porteuses d'ÉGP observées dans les phases interstitielles aux chromites sur l'ensemble des chromitites du Complexe de Stillwater.*

*Tableau 2.4.: Distribution des phases porteuses d'ÉGP interstitielles pour chaque niveau de chromitites selon leur nombre et leur taille.*

	Alliage Pd		Alliage Pt		Alliage Pd-Pt		Laurite		Alliage Os-Ir		Arséniure		Sulfarséniure		Tellurure		Bismuthure	
	n	taille	n	taille	n	taille	n	taille	n	taille	n	taille	n	taille	n	taille	n	taille
Chromitite K	-	-	-	-	-	-	1	0,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chromitite J*	4	5,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chromitite I	3	2,73	2	33,68	-	-	2	1,1	-	-	1	0,8	-	-	-	-	-	-
Chromitite H	-	-	-	-	-	-	1	23,62	-	-	-	-	-	-	2	4,34	-	-
Chromitite G	-	-	-	-	-	-	1	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chromitite C	2	0,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	5,5
Chromitite B*	12	12,26	-	-	2	0,17	4	13,25	-	-	2	0,42	2	0,5	6	4,35	-	-
Chromitite A*	1	0,003	-	-	5	11,25	1	30	1	0,002	-	-	1	0,004	-	-	-	-

Les phases porteuses d'ÉGP interstitielles sont principalement associées aux sulfures (Pn, Hz, Ccp). La quasi-totalité des MGP et alliages sont présents en bordure des grains de sulfures, ils sont plus rarement situés dans les fractures des sulfures et sont principalement localisés à proximité de la chromite (Tableau 2.5.). Seules deux laurites ont

été identifiées dans les phases silicatées interstitielles. Aucune corrélation nette avec la stratigraphie n'est observée (Tableau 2.4).

Tableau 2.5.: Relation entre les phases porteuses d'ÉGP et les sulfures, les chromites et les silicates.

MGP	Fracture grain sulfure	Contact sulf/chr	Contact sulf/sil	Silicates
Chromitite C				
<i>Alliage Pd</i>	1	1	-	-
<i>PdBi</i>	-	-	1	-
Chromitite G				
<i>Laurite</i>	-	-	-	1
Chromitite H				
<i>Laurite</i>	1	5	-	-
<i>Tellures</i>	1	-	1	-
Chromitite I				
<i>Alliage Pd</i>	2	1	-	-
<i>Alliage Pt</i>	-	2	-	-
<i>Laurite</i>	-	1	1	-
<i>Arséniure</i>	-	1	-	-
Chromitite K				
<i>Laurite</i>	-	-	-	1

## 2.4.2. DESCRIPTION MINÉRALOGIQUE

Les phases contenant les ÉGP sont décrites ci-après. Ces phases ont été identifiées à titre indicatif puisque que l'identification des phases est rendue difficile due à la faible précision du MEB et à la petite taille des phases porteuses d'ÉGP.

### 2.4.2.1. ALLIAGES PD.

Le Pd est observé sous la forme d'alliage en inclusion dans une CoPn de la chromitite C et dans des grains de Hz et Mil de la chromitite I. Étant donné la petite taille

des grains, n'a pas été possible de caractériser plus précisément ces alliages. Les grains sont situés dans les sulfures localisés dans les phases interstitielles silicatées. Des MGP de Pd (vysotskite [PdS]) ont été observés par Oberthür *et al.* (2016) dans les phases interstitielles des chromitites du Complexe de Bushveld.

Un grain d'alliage Cu-Pd-Hg est observé dans la chromitite I. Ce grain est situé dans une phase de Pn+NiS à proximité du contact avec la chromite. La présence d'alliage de Pd-Hg a été observée dans des complexes stratiformes notamment dans le niveau UG2 et le Merensky Reef du Complexe de Bushveld (Prichard *et al.*, 1986; Cabri, 2002) ainsi que dans les complexes ophiolitiques (Thetford Mines, Bécu, 2005).

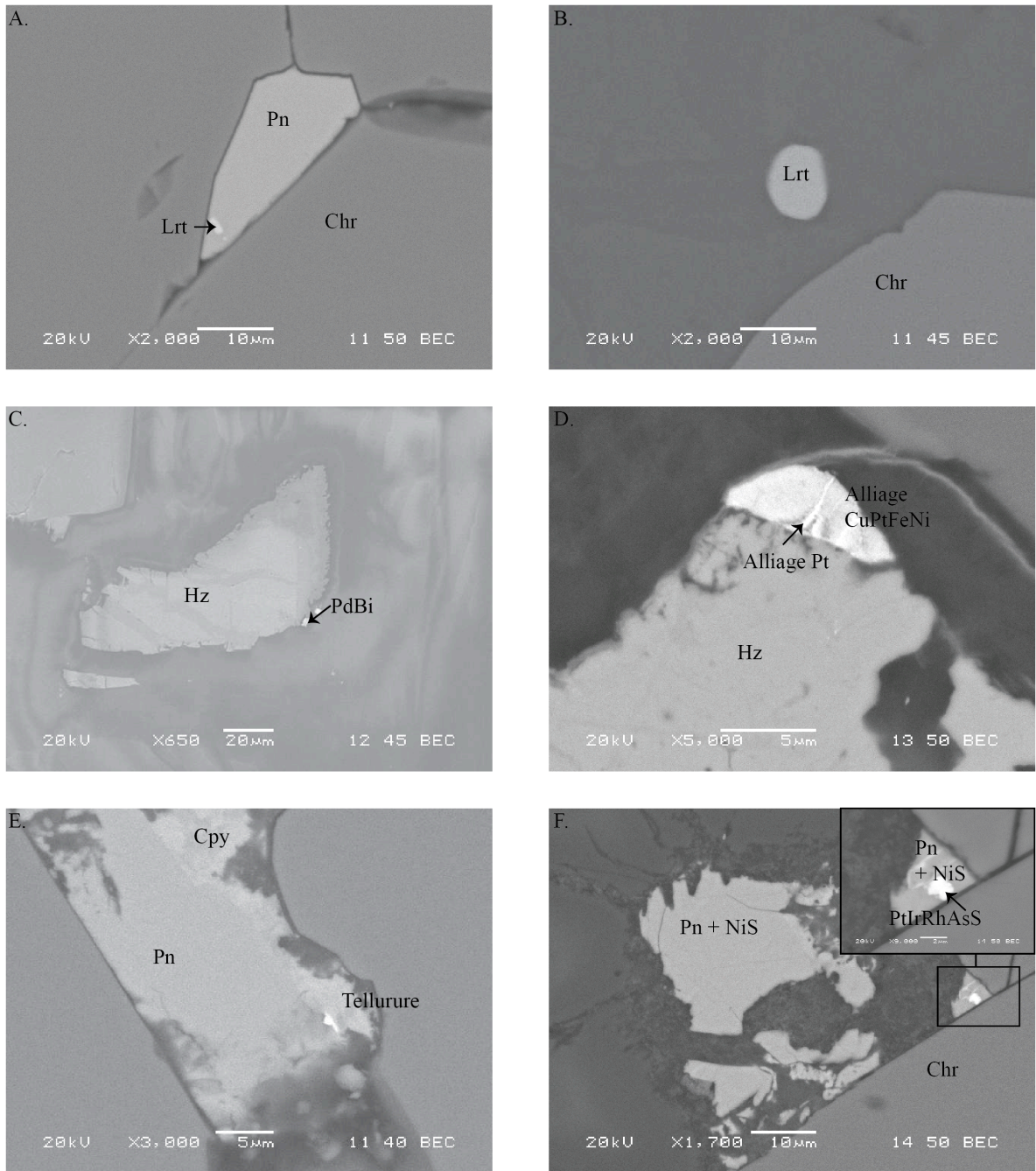
#### 2.4.2.2. LAURITES

Les laurites sont les MGP du groupe de l'Ir le plus souvent observés dans les chromitites. Elles sont principalement retrouvées en inclusion dans les chromites de tous les niveaux de chromitites (Barnes *et al.*, 2016; Prichard *et al.*, 2016-accepté). On les observe également en association avec les Pn dans les chromitites H et I (Figure 2.8.A.). De plus, deux grains de laurites, non associés aux sulfures, ont été observés dans les phases interstitielles des chromitites G et K (Figure 2.8.B.).

#### 2.4.2.3. AUTRES PHASES PORTEUSES D'ÉGP

Les alliages de Pt, tellurures, arséniures, sulfarséniures et phases de bismuthures de Pd sont observés localement dans les phases interstitielles du Complexe de Stillwater. Deux

alliages de CuPt sont associés à de l'Hz et de la Mil dans la chromitite I. Les grains sont situés dans les sulfures à proximité du contact avec les chromites. Deux tellurures associés à de la Pn sont observés dans la chromitite H (Figure 2.8.E.). Un grain d'arséniure (OsAs) a été observé associé à un grain de chromite dans la chromitite I. Un grain de sulfarséniure (PdIrRhAsS) associé à une phase de Pn+NiS a été observé au contact avec la chromite dans la chromitite I. Ce sulfarséniure appartient probablement à la suite Hollingworthite-Platarsite-Irarsite déjà observée au Complexe de Bushveld (Cabri, 2002). Un grain de Pd-Bi est observé associé à un grain d'Hz dans la chromitite C (Figure 2.8.C.). Il est situé au contact entre le sulfure hôte et les phases silicatées interstitielles. Des phases de Pd-Bi (identifiées comme Sobolevskites) ont déjà été observées dans le Platreef (Complexe de Bushveld, Holwell et McDonald, 2007).



*Figure 2.8.: Images en électrons rétrodiffusés des MGP obtenues par MEB. A: Laurite en inclusion dans une Pn dans la chromitite H; B: Laurite interstitielle dans la chromitite G; C: Alliage de bismuthure de Pd en bordure d'une Hz dans la chromitite C; D: Alliage de CuPtFeNi avec exsolution d'alliage CuPtFe associé à de l'Hz dans la chromitite I; E: Tellurure (Pd-Te-Ir) dans une Pn dans la chromitite H; et F: PtIrRhAsS dans une phase de Pn+NiS au contact avec une chromite de la chromitite I.*

## 2.5. INTERPRÉTATION ET DISCUSSION

### 2.5.1. LES PHASES PORTEUSES D'ÉGP

Les chromitites du Complexe de Stillwater montrent un enrichissement en ÉGP et particulièrement en I-ÉGP (Os, Ir, Ru). Barnes *et al.* (2016) ont montré que les budgets roche totale en Os, Ir et Ru pouvaient être expliqués par la présence des laurites en inclusion dans les chromites, tandis que le Rh est concentré dans les sulfures et moins fréquemment dans les laurites. Ces auteurs ont démontré que dans les chromitites B, G et J environ 50 % du budget roche totale du Pd était concentré dans les Pn. Les phases hôtes du Pt sont probablement les minéraux de Pt trouvés en association avec les sulfures.

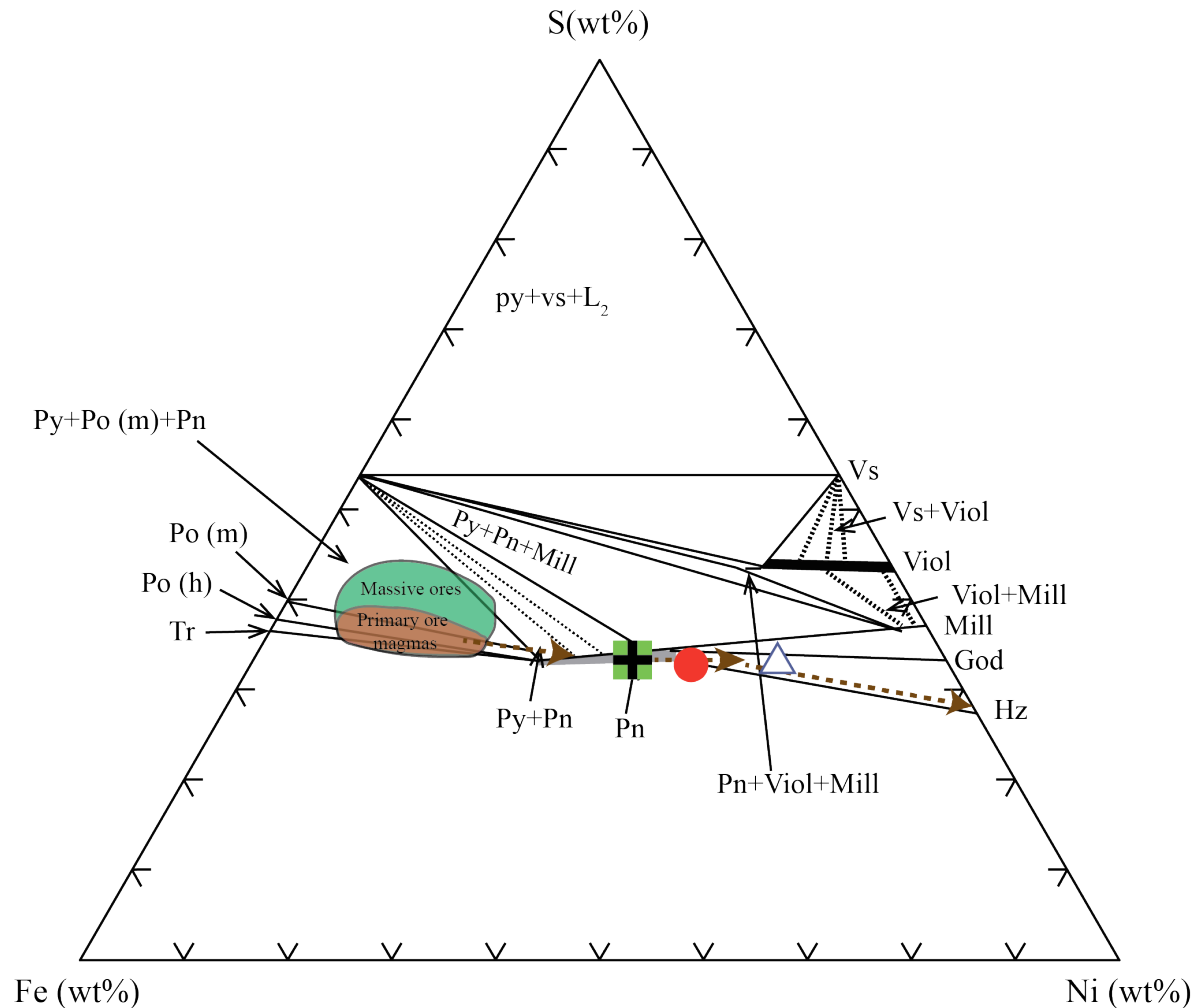
L'étude qualitative des sulfures interstitiels des chromitites du Complexe de Stillwater montre que les ÉGP sont principalement présents dans les MGP et les alliages associés aux sulfures. Les phases contenant les I-ÉGP (incluant les laurites) sont situées dans les sulfures situés au contact avec la chromite (N = 5). Les alliages de Pd et de Pt sont observés en inclusion dans les sulfures ou au contact entre les sulfures et les silicates interstitiels (N = 8). Seuls 3 alliages de Pd et de Pt et un arséniure (composé de Pd, Ir et Rh) ont été répertoriés au contact avec les chromites. Seules 2 laurites non associées aux sulfures ont été observées dans les phases silicatées interstitielles des chromitites G et K (soit les plus altérés de nos échantillons). L'association des chromites avec les sulfures et les phases porteuses d'ÉGP semble confirmer l'hypothèse de Barnes *et al.* (2016) et Pagé et Barnes (2016) suggérant l'interaction entre les chromites et les sulfures, favorisant la formation de MGP et, en particulier, de la laurite.

Une comparaison peut être faite entre les données obtenues dans les MGP et les données roches totales. Dans ce cas, il est important de tenir compte des résultats obtenus dans les MGP observés en inclusion dans les laurites et ceux obtenus dans les MGP observés dans les phases interstitielles. Barnes *et al.* (2016) ont démontré que le nombre de laurites observées en inclusion dans les chromites pouvait expliquer les teneurs en Ru, Ir et Os des roches totales. Concernant le Pd et le Pt, le nombre de grains observés de MGP contenant du Pd et/ou du Pt est en accord avec les données roches totales à part pour le Pt de la section polie ST004G3. En effet, aucune phase contenant du Pt n'a été observée dans la lame ST004G3. À partir d'un calcul de bilan de masse nous estimons que pour expliquer le budget roche totale du Pt de l'échantillon ST004G3 on devrait observer un grain de platarsite ou de sperrylite de 10  $\mu\text{m}$  ou bien environ 100 grains de 1  $\mu\text{m}$  de ces mêmes minéraux (calculs en annexe). Ainsi, bien que les minéraux de Pt soient observés dans certaines des sections polies, ils ne suffisent pas à expliquer les teneurs de Pt observés en roches totales.

#### 2.5.2. PERTE EN Fe ET EN S DANS LES SULFURES

La présence de sulfures principalement altérés et l'association des Pn avec des Hz et des Mil suggèrent une altération. Celle-ci résulte en la perte de Fe et de S. De plus, les compositions des sulfures, à l'exception de la chromitite H, mettent en évidence un appauvrissement en Fe et en S (Figure 2.9.). On observe des exsolutions d'Hz et/ou de Mil dans les Pn et/ou CoPn dans toutes les chromitites exceptées dans la chromitite H, ce qui implique un moindre degré d'altération de la chromitite H. Dans la chromitite C, on observe une Pn associée à une Mil fracturée mettant en évidence l'altération de la Pn et sa

transformation en Mil par la remobilisation du Fe et du S. De la même façon, la perte de Fe est démontrée par la présence de Cc dans la chromitite H. Cette dernière comme le résultat de l'altération de la Ccp par la perte de Fe.



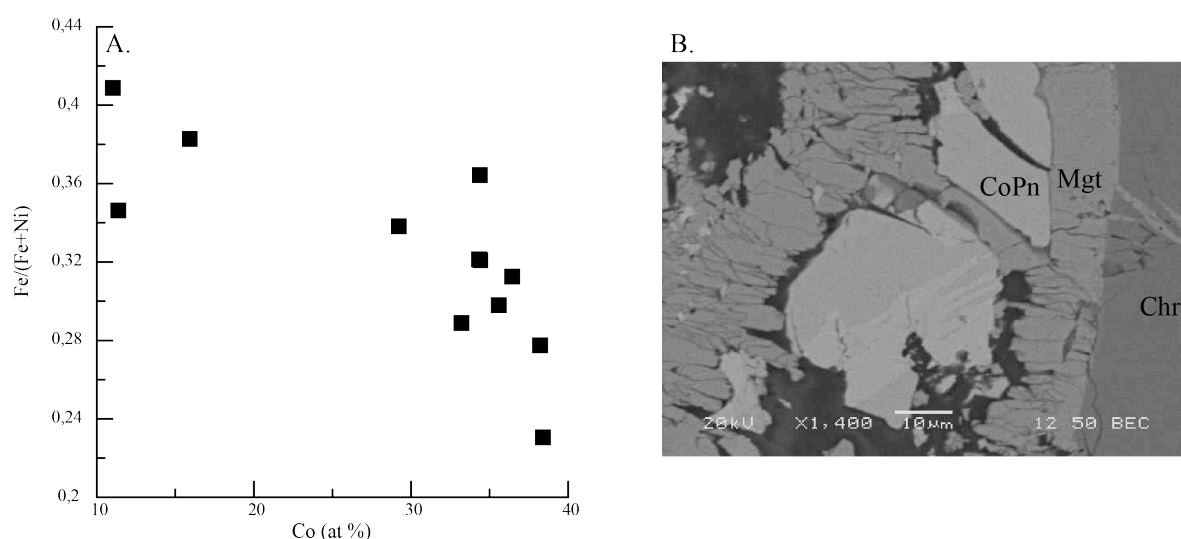
*Figure 2.9.: Diagramme de phase Fe-Ni-S pour  $T < 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , modifié d'après Craig et Kullerud (1969); Craig (1973); Hill (1984). La croix correspond à la chromitite H, le carré à la chromitite K, le triangle à la chromitite I et le cercle à la chromitite C.*

Une autre évidence de la perte de Fe lors de l'altération des sulfures est la présence de Pn riche en Co dans la chromitite C. Les Pn riches en Co ont été décrites dans les roches



ultramafiques serpentinisées (Harris et Nickel, 1972; Misra et Fleet, 1973), dans les veines hydrothermales (Petruk *et al.*, 1969) ainsi que dans les dépôts de sulfures massifs métamorphiques (Huhma et Huhma, 1970; Kouvo *et al.*, 1959; Lindahl, 1973; Vaasjoki *et al.*, 1974). Une compilation de ces données a été réalisée par Riley (1977). Cet auteur a mis en évidence le remplacement du Fe par le Co dans les contextes de serpentinites et les veines hydrothermales ainsi que le remplacement de Ni par le Co dans les dépôts de sulfures massifs.

Dans un diagramme Co (At%) vs Fe/(Fe+Ni) (Figure 2.10.A.) on note que les compositions des Pn riches en Co de la chromitite C se placent le long d'une droite de corrélation négative. Elles mettent en évidence le remplacement du Fe par le Co. La diffusion d'une partie du Fe est probablement à l'origine de la formation d'une bordure de magnétite autour de la chromite (Figure 2.10.B.).



**Figure 2.10.:** Variation des teneurs en Co des Pn de la chromitite C. A.: Diagramme Fe/(Fe+Ni) vs. Co (At%). B: Photo d'une CoPn avec une bordure de magnétite au contact avec la chromite.

La lame ST004G3 a été étudiée afin d'observer l'effet de l'altération sur les sulfures. Les seuls sulfures présents dans cet échantillon sont en inclusion dans les chromites. Il s'agit de Pn plus ou moins riches en Fe et Ni et de sulfures de FeNiCu et Ccp présents en inclusion dans les chromites. L'absence de sulfures interstitiels démontre un cas d'altération plus avancé où seuls les sulfures en inclusions subsistent.

En conclusion, la minéralogie des sulfures révèle la dominance de Pn dans les assemblages de sulfures, le remplacement des Pn par Hz et Mil et l'absence de Po et de Pyrite (Py) (Figure 2.9.). Tous ces éléments montrent que la minéralogie des sulfures dans les chromitites ne peut pas représenter un assemblage magmatique primaire. Il semble évident que le S et le Fe étaient mobiles lors de l'altération par les fluides tardi-magmatiques au cours du refroidissement de l'intrusion ou lors de l'épisode de métamorphisme de grade schiste vert, et donc la minéralogie des sulfures est variablement modifiée. Il est important d'étudier plus précisément les modifications des sulfures afin d'en comprendre l'impact sur les phases porteuses d'ÉGP.

### 2.5.3. MODIFICATION DES COMPOSITIONS DES SULFURES

La modification des sulfures peut avoir eu lieu à deux stades au cours de l'histoire du Complexe de Stillwater soit i) pendant le refroidissement du complexe, au cours du stade tardi-magmatique soit ii) pendant le métamorphisme au cours du stade post-magmatique.

### 2.5.3.1. PENDANT LE REFROIDISSEMENT DU COMPLEXE

Afin d'étudier l'impact du refroidissement de l'intrusion sur les compositions des sulfures, les observations de cette étude seront comparées aux observations du Complexe Bushveld dont les roches n'ont pas été affectées par le métamorphisme. Si les modifications des compositions des sulfures sont dues à l'altération tardi-magmatique, alors les mêmes compositions devraient être observées aux Complexes de Stillwater et de Bushveld.

Les assemblages de sulfures observés au Complexe de Stillwater sont rares et sont composés de  $Pn \pm Hz \pm Mil \pm Ccp$  et ne correspondent pas à des assemblages magmatiques primaires (Figure 2.19.). Des observations similaires sont faites au Complexe de Bushveld (Oberthür *et al.*, 2015). Les MGP observés dans les phases interstitielles semblent être similaires au Complexe de Stillwater et au Complexe de Bushveld. En effet, Oberthür *et al.* (2016) ont observé dans les sulfures interstitiels des grains de sulfures de  $PtPdRh$  (+/-Cu), des laurites, des sulfarséniures ( $RhPtIrAs$ ), des sperrylites ( $PtAs$ ), des alliages de  $PtFe$  et des MGP riches en Pd dans les phases interstitielles des chromitites du Complexe de Bushveld. La seule différence notable observée est la rareté des sulfures de Pt, Pd et Rh dans les phases interstitielles des chromitites du Complexe de Stillwater.

En ce qui concerne le Complexe de Stillwater, les I-ÉGP semblent être concentrés dans les laurites en inclusion dans les chromites (Barnes *et al.*, 2016) et dans de rares cas en inclusion dans les Pn présentes dans les phases interstitielles. Dans le cas du Complexe de Bushveld, bien qu'une majorité des I-ÉGP soit concentrée dans les laurites en inclusion

dans les chromites, de fortes concentrations en I-ÉGP (en particulier en Ru et en Rh) et en Pd sont mesurées dans les Pn (Junge *et al.*, 2014; Osbahr *et al.*, 2014). Ces auteurs ont montré la présence de Rh, et de Pd dans la matrice cristalline des Pn du Complexe de Bushveld en forte concentration et la présence de Ru et Os sous forme de nano-MGP dans la Pn (Figure 2.11.).

Un modèle impliquant l'enrichissement en ÉGP par l'action des fluides magmatiques a été proposé par Boudreau et McCallum (1992). Ces auteurs ont proposé qu'au cours de la solidification des liquides intercumulus la formation d'un liquide riche en Cl pouvait provoquer l'appauvrissement en S et ÉGP des cumulats situés sous le JM-Reef. Bien que ce modèle explique les faibles proportions en sulfures interstitiels des chromitites, il n'explique pas la présence de laurites en inclusion dans les chromites.

Barnes *et al.* (2016) ont mis en évidence les faibles rapports S/Se ( $< 1\ 500$ ) de la majorité des chromitites à l'exception des chromitites B et C. Ce qui implique que lors du refroidissement du Complexe de Stillwater les sulfures situés dans les phases interstitielles aux chromitites ont subi une désulfurisation par le passage de fluides tardi- à postmagmatique. Peregoedova *et al.* (2004) ont démontré que la perte de S menait à la formation de MGP dans les sulfures résiduels. Ce processus a déjà été proposé pour expliquer la formation des MGP du JM Reef (Complexe de Stillwater). En effet, Godel et Barnes (2008) ont suggéré que les alliages de Pt et les sulfures de Pd ont été formés par l'exsolution des sulfures lors de l'épisode de désulfurisation tardi- à postmagmatique.

En conclusion, l'altération tardimagmatique seule ne peut expliquer les compositions des sulfures et en ÉGP observées au Complexe de Stillwater. Ainsi, juste après le refroidissement de l'intrusion, les assemblages de sulfures ainsi que les assemblages de phases porteuses d'ÉGP étaient probablement similaires aux assemblages observés au Complexe de Bushveld. Les phases porteuses d'ÉGP observées au Complexe de Bushveld et au Complexe de Stillwater sont comparables, ce qui implique que l'enrichissement en ÉGP a eu lieu avant la fin du refroidissement de l'intrusion au cours des processus tardimagmatiques et ne résulterait pas des processus hydrothermaux ou métamorphiques au faciès schiste vert..

#### 2.5.3.2. MODIFICATION DES SULFURES AU COURS DU MÉTAMORPHISME

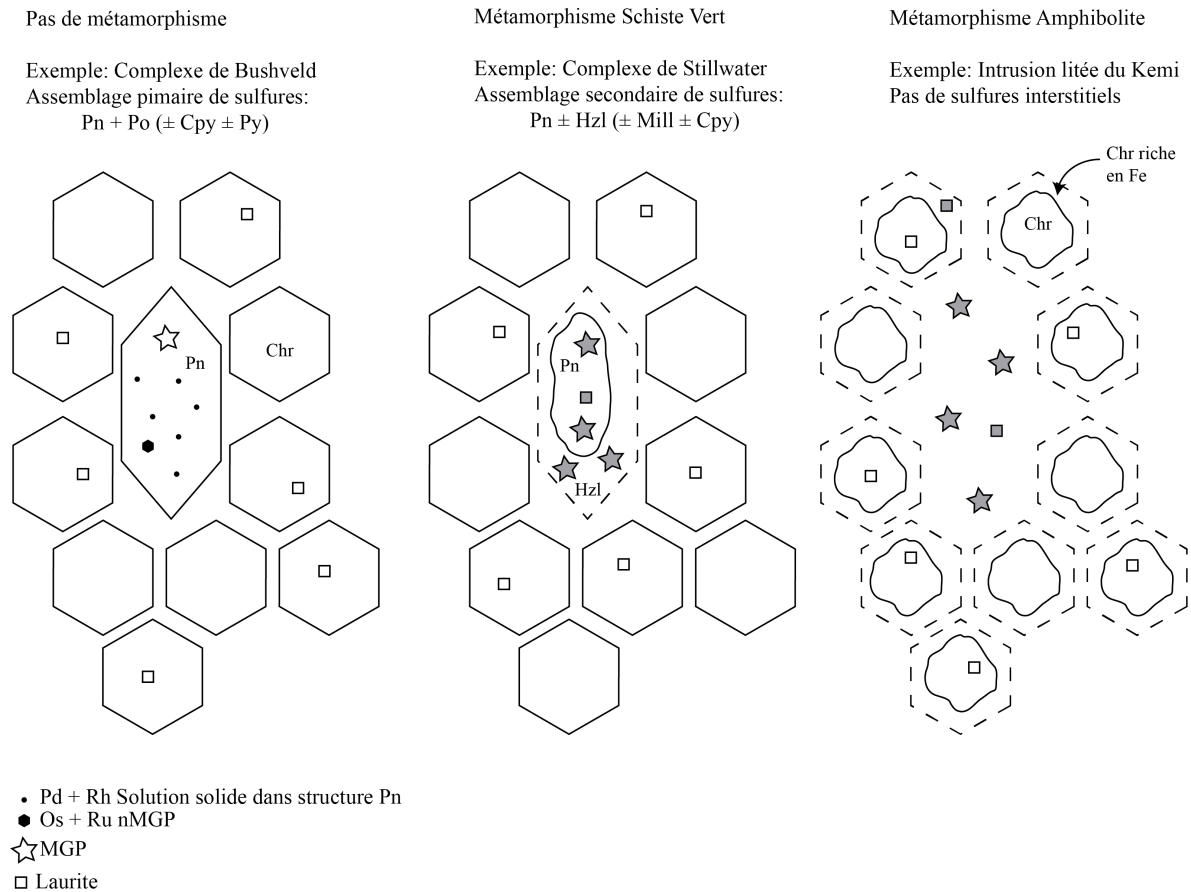
Afin d'évaluer l'impact du métamorphisme, les observations réalisées au cours de cette étude peuvent être comparées avec les observations faites dans les chromitites du gisement de chromites du Kemi (Finlande). Le gisement de chromites du Kemi est une intrusion litée ayant subi du métamorphisme de grade amphibolite au cours de son histoire géologique (Gornostayev *et al.*, 2000). Alapieti *et al.* (1989) ont étudié la minéralogie du gisement de chromites du Kemi et ont mis en évidence la présence de rares sulfures disséminés dans les niveaux enrichis en silicates du gisement. L'absence de sulfures interstitiels dans les chromitites du gisement de chromites du Kemi peut s'expliquer par une remobilisation des sulfures au cours de l'épisode de métamorphisme de grade amphibolite. Il est donc facile de faire un lien entre le degré de métamorphisme et l'assemblage de sulfures observés. Dans le cas du Complexe de Bushveld où le métamorphisme est quasi inexistant, l'assemblage de sulfures observé est d'origine primaire avec une faible altération

tardimagmatique surimposée (Oberthür *et al.*, 2016). Cette faible altération a provoqué une remobilisation du S et la concentration des ÉGP dans les phases porteuses d'ÉGP. Dans le cas d'un degré de métamorphisme atteignant le grade schiste vert, tel qu'observé au Complexe de Stillwater, l'assemblage de sulfures se modifie de  $Pn+Po\pm Py$  à un assemblage incluant  $Pn\pm Hz(\pm Mil\pm Ccp)$ . Cette modification souligne une perte de Fe et de S. Enfin, à un grade de métamorphisme plus important tel que constaté dans le gisement de chromite du Kemi on note l'absence de sulfures interstitiels (Figure 2.11). Cette observation implique que le S, le Fe, le Ni et le Cu ont été remobilisés. L'altération des sulfures semble donc être causée par le métamorphisme subi par le Complexe de Stillwater.

Dans les chromitites du gisement de chromites Kemi, les I-ÉGP sont concentrés dans les laurites en inclusion dans les chromites, ce qui implique que les laurites sont les principales hôtes des I-ÉGP. Les laurites sont de forme automorphe et à l'équilibre stœchiométrique dans les chromites (Gornostayev *et al.*, 2000). Les MGP observés dans les phases interstitielles silicatées du gisement de chromites du Kemi font partie de la solution solide hollingworthite-irarsite, la monchéite et les phases d'oxydes d'Ir sont également visibles (Gornostayev *et al.*, 2000). L'absence d'équilibre stœchiométrique des MGP permet d'interpréter ces phases comme secondaires, formées suite à la désulfurisation (Gornostayev *et al.*, 2000). Les MGP se seront formés soit i) par exsolution des ÉGP présents dans les sulfures, soit ii) par accroissement provoqué par la diffusion des ÉGP vers les MGP initialement présents.

En conclusion, bien que l'altération des sulfures primaires et la présence de MGP interstitiels observés actuellement dans les échantillons du Complexe de Stillwater soient

dues au métamorphisme de grade schiste vert, l'enrichissement en ÉGP des chromitites semble avoir eu lieu au cours du stade magmatique avant la fin du refroidissement du complexe.



*Figure 2.11.: Évolution des assemblages de sulfures et MGP dans les phases interstitielles silicatées des chromites. Les symboles grisés des laurites et MGP correspondent aux phases secondaires.*

#### 2.5.4. MODÈLE DE L'ENRICHISSEMENT EN ÉGP DES CHROMITITES DU COMPLEXE DE STILLWATER

Barnes *et al.* (2016) ont proposé un modèle pour la formation des laurites impliquant le remplacement par diffusion des ÉGP de la chromite vers les sulfures associés et la diffusion du Fe des sulfures vers la chromite. Ces auteurs se basent sur la présence des I-ÉGP (et principalement le Ru) et du Rh dans la structure de la chromite (Pagé et Barnes, 2016; Figure 2.12.). Une fois que le magma atteint la saturation en S, des gouttelettes de liquide sulfuré vont se former et percoler dans les cumulats de chromites où elles seront piégées lors de leur recristallisation (Figure 2.12). Cet aspect est vérifié par la présence de sulfures aux joints triples des chromites (Figure 2.5.B.). Il y aura ensuite un échange par diffusion des ÉGP de la chromite vers les sulfures et du Fe et du Ni des sulfures vers la chromite (Figure 2.12). Ainsi les teneurs en Fe et Ni des sulfures vont être réduites provoquant l'enrichissement en Cu et ÉGP des sulfures. Le Ru étant l'I-ÉGP le plus abondant dans la chromite, la laurite va se former par diffusion du Ru. Le passage des fluides hydromagmatiques va contribuer à la désulfuration, mais pas suffisamment pour expliquer les assemblages de sulfures observés. Au cours de l'événement métamorphique, la désulfuration est plus intense impliquant la perte de S des sulfures et la formation de MGP soit i) par l'exsolution des MGP, soit ii) par l'accroissement des MGP initialement présents dans les sulfures.



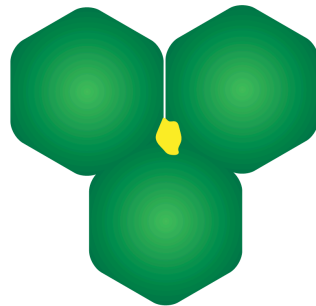
Cristallisation de la chromite



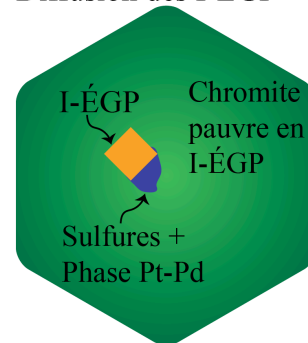
Formation des gouttelettes de sulfures par contamination crustale



Recristallisation des chromites



Diffusion des I-ÉGP



*Figure 2.12.: Processus menant à la formation des laurites par échange par diffusion d'élément. Stade A: Cristallisation de chromites enrichies en I-ÉGP. Stade B: Formation des cumulats de chromites et percolation des gouttelettes de sulfures. Stade C: Recristallisation des chromites au cours du refroidissement et piégeage des gouttelettes de sulfures. Stade D: Formation des laurites par diffusion des I-ÉGP des chromites vers les sulfures et du Fe-Ni des sulfures vers la chromite.*

## 2.6. CONCLUSIONS

L'étude des sulfures interstitiels aux chromitites du complexe de Stillwater a mis en évidence que :

1) Les sulfures observés dans les phases interstitielles aux chromites sont principalement des Pn suivies en abondance par les Hz, Mil et Ccp. On observe aussi des Pn avec des exsolutions de sulfures de Ni (Hz ou Mil) et/ou de Ccp.

2) Les sulfures observés dans les phases interstitielles aux chromites sont en majorité altérés et ils présentent des traces de fractures jusqu'à des textures en amas. Ils sont principalement situés au contact avec la chromite soit semi imbriqués dans la chromite soit localisés aux joints triples.

3) La présence de Hz et Mil en exsolution dans les Pn ainsi que les compositions en éléments majeurs démontre une perte de Fe et de S et donc un enrichissement en Ni des phases sulfurées. La perte de Fe est reliée à la diffusion du Fe des sulfures vers les chromites tandis que la perte de S est reliée à la désulfurisation provoquée par le passage de fluides métamorphiques.

4) Les phases porteuses d'ÉGP interstitielles aux chromites sont situées principalement en inclusions dans les sulfures au contact avec la chromite et sont présentes dans de rares cas dans les phases interstitielles des chromitites.

5) L'enrichissement en I-ÉGP des chromitites est relié aux processus magmatiques. Le passage de fluides métamorphiques a ensuite provoqué la désulfurisation des sulfures résultant en l'accroissement des MGP ou la formation de micro-MGP par exsolution des ÉGP présents dans la structure des Pn. Les MGP du groupe de l'Ir sont plutôt rares dans les

phases interstitielles et sont représentés principalement par des laurites en inclusion dans les chromites ou associées aux Pn.

6) Le lien étroit entre les sulfures, les phases porteuses d'ÉGP et les chromites confirme l'hypothèse de Barnes *et al.*, 2016, selon laquelle les I-ÉGP sont principalement présents dans les laurites en inclusion dans les chromites. L'association des laurites avec les Pn semble confirmer l'hypothèse de la diffusion des I-ÉGP des chromites vers les sulfures lors de la recristallisation de ces dernières.

## CHAPITRE 3:

### ANALYSE DES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES D'OSMIUM

#### 3.1. INTRODUCTION

L'application du couple isotopique Re-Os a été déterminante dans l'étude des matériaux géologiques et cosmochimiques. Les difficultés analytiques ont néanmoins limité l'utilisation du couple isotopique Re-Os. Ces difficultés reposent principalement sur :

- 1) les faibles teneurs en Os des matériaux géologiques,
- 2) la forte volatilité de l' $\text{OsO}_4$  à relativement faible température,
- 3) la concentration hétérogène de l'Os dans les phases traces telles que les sulfures et les alliages de platinoïdes (effet pépites) et
- 4) le caractère hautement réfractaire ainsi que le fort potentiel d'ionisation de l' $\text{Os}^+$  (8,7 eV) empêchant les analyses des isotopes de l'Os par la technique classique de thermo-ionisation.

Les contraintes liées au temps nécessaire et à la complexité de la séparation chimique (Luck et Allègre, 1982; Shirey et Walker, 1995; Birck *et al.*, 1997; Hassler *et al.*, 2000) et des analyses au N-TIMS (Spectrométrie de Masse à Thermo-Ionisation en mode Négatif) (Birck *et al.*, 1997; Cohen et Waters, 1996; Creaser *et al.*, 1991; Shirey et Walker, 1995; Völkening *et al.*, 1991) limitent également l'utilisation du couple isotopique Re-Os. Le présent chapitre décrit l'historique de l'évolution des analyses des compositions isotopiques d'Os ainsi que les résultats de la mise en place de la méthode du « Sparging ».

## 3.2. HISTORIQUE DU DÉVELOPPEMENT ANALYTIQUE DES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES D'Os

### 3.2.1. SPECTROMÉTRIE DE MASSE

Plusieurs techniques de spectrométrie de masse ont été testées pour s'affranchir des problèmes présentés précédemment. Les différentes méthodes employées ainsi que l'historique des grandes avancées sont résumées dans le tableau 3.1. Les premières analyses des compositions isotopiques d'Os ont été réalisées par Nier (1937) par bombardement électronique du gaz  $\text{OsO}_4$ . Les compositions isotopiques obtenues sont encore utilisées à l'heure actuelle comme références ( $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 3,08271$ ; Nier, 1937). La méthode a été reprise par Herr *et al.* (1961) et par Hirt *et al.* (1963) sur des météorites et molybdénites. Cependant, ces analyses requièrent une grande quantité d'Os (de l'ordre du  $\mu\text{g}$ ) ce qui empêche la généralisation de l'étude des compositions isotopiques Re-Os à l'ensemble des matériaux géologiques.

Dans les années 1980, l'utilisation de la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) a permis une avancée majeure dans les analyses du couple isotopique Re-Os (Luck et Allègre, 1982). Ce type de spectrométrie consiste à bombarder la surface de l'échantillon avec un faisceau ionique composé d'ions négatifs d'oxygène, afin d'ioniser et d'analyser le matériel pulvérisé. Les études des compositions isotopiques d'Os par SIMS ont permis d'établir les bases de la géochimie du couple isotopique Re-Os (Luck et Allègre, 1984; Luck et Turekian, 1983) (voir résumé dans le Tableau 3.1).

A la fin des années 1980, le développement de la spectrométrie de masse à ionisation par résonance (RIMS) a favorisé la compréhension de la géochimie du couple isotopique Re-Os des météorites et du manteau terrestre. Le principe de cette spectrométrie de masse est basé sur l'ionisation induite par un faisceau laser dont la fréquence correspond à l'énergie de transition des éléments analysés. Étant donné que la sélection des éléments est établie selon leur fréquence de résonance, l'Os est efficacement séparé du Re ainsi que des autres éléments présentant de potentielles interférences de masse (Walker et Fassett, 1986).

L'apparition des spectromètres de masse à torche plasma (source ICP= Inductively Coupled Plasma) capables de former des ions Os positifs a offert une méthode alternative d'ionisation. La méthode du « Sparging » (transfert de l'OsO<sub>4</sub> volatil par l'introduction d'un flux d'Argon dans la solution analysée) couplée à l'ICP-MS quadripôle (ICP-MS équipé d'un quadripôle), permettant la mesure des rapports isotopiques d'Os, a été développée par plusieurs groupes à la fin des années 80 et au début des années 90 (Russ et Bazan, 1987; Hirata *et al.*, 1989; Grégoire, 1990). Cependant, l'instabilité du plasma due à la configuration des ICP de l'époque a empêché l'obtention d'une bonne précision sur les analyses.

Au début des années 1990, le développement des techniques de la spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS) qui allient sensibilité et précision a révolutionné l'application du système isotopique Re-Os au détriment de la spectrométrie de masse à torche plasma (Creaser *et al.*, 1991; Völkening *et al.*, 1991). La technique du TIMS a dû être adaptée à l'étude des compositions isotopiques d'Os. En effet, le fort potentiel

d'ionisation de l'ion  $\text{Os}^+$  (8,7 eV) rend impossibles les analyses par thermo-ionisation en ions positifs. Cependant, la technique de thermo-ionisation en ion négatif permet l'analyse d'éléments et de molécules dont l'affinité électronique est supérieure à 2 eV, tels que les oxydes d'Os (Bilodeau et Haugen, 2000). Le principe de la thermo-ionisation utilisant les ions négatifs a donc été ajusté à l'Os. Le N-TIMS est la technique la plus utilisée pour la détermination des compositions du couple Re-Os grâce à son efficacité d'ionisation du Re et de l'Os (sous la forme d' $\text{OsO}_3^-$  et  $\text{ReO}_4^-$ ).

L'évolution des techniques analytiques a permis d'acquérir des sensibilités plus importantes de deux ordres de grandeurs sur l'ICP-MS (Hassler *et al.*, 2000). L'introduction d'ICP-MS à secteur magnétique à haute résolution (HR-ICP-MS: High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer), et en particulier d'ICP-MS multi-compteur d'ions (MC-ICP-MS : Multi-Collector-ICP-MS) (Nowell *et al.*, 2008), offre désormais la possibilité d'acquérir des mesures de rapports isotopiques de haute précision ( $\sim 0,01$  %, Tableau 3.1).

Tableau 3.1.: Comparaison des techniques de spectrométrie de masses utilisées pour les analyses des compositions isotopiques

<i>Technique</i>	<i>Avantages</i>	<i>[Os]</i>	<i>Précision sur <math>^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}</math></i>	<i>Applications</i>	<i>Références</i>
<i>Spectrométrie de masse à source gazeuse</i>	- Premières mesures des compositions isotopiques d'Os	1 µg	5-10%	- 1 <sup>ères</sup> analyses des compositions isotopiques d'Os - 1 <sup>ères</sup> applications sur météorites et molybdénites	[1] [2] et [3]
<i>Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)</i>	- Faible quantité d'Os requise - Avancée majeure dans l'analyse des compositions isotopiques d'Os	1 ng	0,5-1%	Courbe d'évolution du manteau terrestre Détermination des principales caractéristiques de la systématique Re-Os des météorites Composition isotopique des : - Sédiments marins et terrestres - Croûte continentale moderne - Basaltes - Aérosols volcaniques - Péridotites - Minéralisations EGP - Échantillons limite Crétacé-Tertiaire	[4] et [5] [6] et [7]  [8], [9], [10] et [11] [9] [12], [13] et [14] [15] [16] et [17] [18] [19]
<i>Spectrométrie de masse à résonance ionique (RIMS)</i>	- Bonne séparation du Re et de IOs	1 ng	1%	Météorites Manteau terrestre	[20] [21], [22] et [23]
<i>Spectrométrie de masse à thermo-ionisation en mode négatif (N-TIMS)</i>	- Très faible quantité d'Os requise	1 pg	0,01%	- 1 <sup>ères</sup> analyses de haute précision des rapports $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ - Détermination d'un nombre considérable de matériaux terrestres et extraterrestres	[24] et [25]
<i>Spectrométrie de masse à source plasma (MC/HR-ICP-MS)</i>	- Plus rapide que le N-TIMS - Simplification de la chimie en utilisant la technique du "Sparging"	1pg	0,01%	Détermination des teneurs en EGP couplée aux compositions isotopiques d'Os	[26], [27] et [28]

[1] Nier, 1937; [2] Herr et al., 1961; [3] Hirt et al., 1963; [4] Allègre et Luck, 1980; [5] Luck et al., 1980; [6] Luck et Allègre, 1983; [7] Luck et Allègre, 1984; [8] Esser et Turekian, 1988; [9] Esser et Turekian, 1993; [10] Ravizza et Turekian, 1989; [11] Ravizza et Turekian, 1992; [12] Martin et al., 1991; [13] Pegram et Allègre, 1992; [14] Roy-Barman et Allègre, 1995; [15] Krähenbühl et al., 1992; [16] Luck et Allègre, 1991; [17] Reisberg et al., 1991; [18] Hattori et Hart, 1991; [19] Luck et Turekian, 1983; [20] Morgan et Walker, 1989; [21] Walker et al., 1988; [22] Walker et al., 1989; [23] Walker et al., 1991; [24] Walker et al., 1997; [25] Brandon et al., 1999; [26] Ravizza et Pyle, 1997; [27] Pearson et Woodland, 2000 et [28] Meisel et al., 2001.



### 3.2.2. TECHNIQUE DE DIGESTION DES ÉCHANTILLONS

La méthode de digestion, de séparation et de purification de l'Os et du Re dépend de la composition de l'échantillon et de la technique de spectrométrie de masse utilisée. Les principales contraintes à la digestion sont 1) la forte volatilité de l'Os sous sa forme  $\text{OsO}_4$  à faible température et 2) la faible quantité d'Os d'une grande majorité des matériaux géologiques. Pour résoudre ces problèmes, différentes techniques de digestion des échantillons ont été proposées. Celles-ci ont été présentées par Reisberg et Meisel (2002) et sont comparées en fonction de leurs principes et leurs avantages et inconvénients dans le tableau 3.2.

*Tableau 3.2 : Comparaison des différentes techniques de digestion des échantillons (modifié de Reisberg et Meisel, 2002)*

<i>Techniques</i>	<i>Principe</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>	<i>Applications</i>	<i>Références</i>
<i>Dissolution en milieu réducteur</i>	Mélange HF-HCl-éthanol ou HF-HBr	Pas de perte d'Os Blancs de réactifs faibles en Os	Dissolution incomplète des phases réfractaires	Silicates	[1] et [2]
<i>Fusion Alcaline</i>	Fusion de l'échantillon dans une pastille NaOH	Efficace pour la digestion des phases hautement réfractaires	Contamination des blancs de réactifs Problème d'équilibration spike-échantillon	Silicates Phases réfractaires	[3]
<i>NiS Fire Assay</i>	Fusion de l'échantillon dans une perle NiS	Toutes les phases réfractaires sont digérées	Peu efficace pour le Re Contamination des blancs de réactifs en Os	Étude des EGP	[4] et [5]
<i>Tubes de Carius</i>	Utilisation d'Eau Régale inverse ( $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ 2:1 ou Soumis à HT dans un tube de verre	Dissolution des échantillons en solution oxydée sans perte d'Os Blancs de réactifs faibles en Os	Risque d'explosion des tubes en verre par surpression	Étude des MGP	[6] et [7]
<i>HPA-S</i>	Échantillons soumis à HP-HT* dans un tube en verre	Digestion complète et rapide Blancs de réactifs faibles en Os	Quantité d'échantillon limitée à 3 grammes Appareillage coûteux	Phases réfractaires	[8]

[1] Walker, 1988, [2] Birck et al., 1997; [3] Morgan et Walker, 1989; [4] Hoffman et al., 1978; [5] Ravizza et Pyle, 1997; [6] Shirey et Walker, 1995; [7] Shen et al., 1996; [8] Meisel et al., 2001. \*: Haute Pression, Haute Température.

### **3.3. DÉVELOPPEMENT DE LA MÉTHODE DU « SPARGING » COUPLÉE À UN SPECTROMÈTRE DE MASSE À TORCHE PLASMA DE HAUTE RÉOLUTION (HR-ICP-MS)**

En raison de l'importante quantité d'échantillons à analyser dans le cadre de ce projet de doctorat (une cinquantaine) et du temps nécessaire à 1) la séparation chimique du Re et de l'Os (3 jours environs par session de 6 échantillons) et à 2) l'analyse par N-TIMS (45 min environ par échantillon), la méthode du « Sparging » pour la séparation du Re et de l'Os a été utilisée (p. ex. Russ et Bazan, 1987; Grégoire, 1990; Hassler *et al.*, 2000; Meisel et Moser, 2004; Savard *et al.*, 2010). Les intérêts de cette méthode comparés à la méthode classique du N-TIMS sont : 1) aucune séparation chimique du Re et de l'Os n'est requise et 2) le temps d'analyse est considérablement réduit (15 min environ par échantillon). Les matériaux de références, les instruments, les réactifs utilisés pour le développement de cette méthode, ainsi que le principe du « Sparging » sont présentés dans cette section.

#### **3.3.1. INSTRUMENTATION ET MATÉRIEL UTILISÉ**

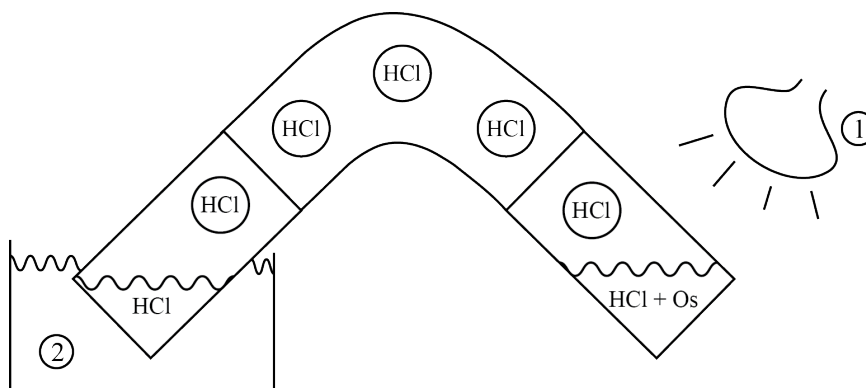
Les poudres d'échantillons ont été digérées entre 4 h et 15 h dans de l'eau Régale modifiée ( $\text{HNO}_3\text{:HCl}$ , 3:2) au High Pressure Asher (HPA-S, Anton Paar, Graz, Autriche) dans des tubes en quartz de 20 mL et de 50 mL. Les solutions ont ensuite été transférées dans des tubes en Téflon-PFA (PFA = perfluoroalcoxy) de 50 mL pour les analyses. Au cours du « Sparging », des tubes Téflon-PFA de 3,2 mm et 0,88 mm de diamètre ont été utilisés. Les compositions isotopiques d'Os ont été analysées à l'ICP-MS Agilent 7700x équipé d'un Quadripôle au Laboratoire LabMaTer de l'UQAC puis au HR-ICP-MS (Nu AttoM) au laboratoire du GEOTOP de l'UQAM.

### 3.3.2. RÉACTIFS UTILISÉS.

#### 3.3.2.1. ACIDES ET PURIFICATION

Les échantillons ont été digérés avec du HCl 37 % (Anachemia, Canada) grade environnemental et du HNO<sub>3</sub> 68 % (Anachemia, Canada) grade environnemental. Toutes les dilutions effectuées au cours de cette étude ont été préparées avec de l'eau ultrapure (18,2 MOhms.cm à 25 °C).

Afin de minimiser la contamination en Os et en Re lors des analyses, il a été nécessaire de purifier les réactifs. L'Os étant très volatil en milieu oxydant la purification de l'HNO<sub>3</sub> a été réalisé par « bullage » de l'Os sur un agitateur pendant une nuit. L'Os n'étant pas volatil en milieu réducteur, la purification de l'HCl s'effectue par distillation. En appliquant un contraste de température (lampe infrarouge vs. eau froide), l'HCl s'évapore dans le coude de distillation en Téflon-PFA pour se diriger vers la zone la plus froide (Figure 3.1).



*Figure 3.1. : Coude de distillation en Téflon-PFA utilisé pour purifier l'HCl. 1: Lampe infrarouge, 2: Eau froide*

### 3.3.2.2. SOLUTION STANDARD

La solution standard a été préparée au laboratoire LabMaTer de l'UQAC et est concentrée à 5 ng/mL d'Os. La matrice de la solution standard est la même que celle utilisée pour les solutions de digestion (HCl:HNO<sub>3</sub> 2:3). La solution standard est composée de 1,25 µL de solution d'Os concentrée à 1000 µg/mL dans de l'HCl 20 % (PlasmaCal, Canada), 12,5 mL d'HNO<sub>3</sub> 68 % grade environnemental, 7,5 mL d'HCl 37 % grade environnemental, 1,5 mL d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de 230 mL d'H<sub>2</sub>O ultrapure (MilliQ, Millipore).

### 3.3.3. MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE ET ÉCHANTILLONS UTILISÉS

Les matériaux de référence sélectionnés pour le développement de la technique du « Sparging » ont été choisis en fonction de leur homogénéité, de leur matrice et de leurs compositions en Os. Il est important de noter que les matériaux de références avec des compositions isotopiques en Os connues sont rares. Les matériaux de références utilisés ont une matrice et des teneurs en Os se rapprochant des échantillons inconnus qui ont été analysés dans le présent projet.

Le matériau de référence ChrPt+ (CRPG) est une poudre de chromitite riche en ÉGP provenant des dunites serpentinisées de l'ophiolite des îles Shetland (Écosse du Nord). Définies comme homogènes aux vues des teneurs en ÉGP (Potts *et al.*, 1992), les teneurs en Os du ChrPt+ sont comprises entre 1 900 à 2 100 ng/g (Bédard et Barnes, 2004; Potts *et al.*, 1992). Malgré l'absence de publications des compositions isotopiques d'Os du ChrPt+, il est possible de comparer les données obtenues au cours de cette étude avec les résultats

obtenus par O'Driscoll *et al.* (2012). En effet, ces auteurs ont déterminé les compositions isotopiques d'Os de chromitites provenant de l'ophiolite des îles de Shetland dont est issue la chromitite du matériau de référence ChrPt +. Ces compositions isotopiques varient de  $0,124896 \pm 0,000001$  à  $0,129250 \pm 0,000006$  (O'Driscoll *et al.*, 2012).

Le matériau de référence WPR-1 est une poudre de péridotite altérée issue du Wellgreen Complex (Territoire du Yukon, Canada). Les teneurs en Os sont estimées entre 12,5 et 19,4 ng/g (Meisel et Moser, 2004; Morcelli *et al.*, 2004; Schaefer *et al.*, 2010). Les compositions isotopiques  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  mesurées varient entre  $0,14451 \pm 0,00018$  et  $0,14599 \pm 0,00073$  (Ripley *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2015).

Dans le cadre du présent projet, la méthode du « Sparging » a également été appliquée sur des échantillons de concentrés de chromites du Complexe de Stillwater (Montana, États-Unis) et de sulfures massifs du Complexe du Lac des Îles (Ontario, Canada). Les résultats obtenus sur les teneurs en Os et les compositions isotopiques d'Os de ces gisements pourront être comparés avec les données de la littérature. En effet, les teneurs en Os et les compositions isotopiques publiées des échantillons du Complexe de Stillwater varient respectivement de 22 à 50 ng/g et de  $0,1108 \pm 0,006$  à  $0,11351 \pm 0,00032$  (Marcantonio *et al.*, 1993; Lambert *et al.*, 1994; Horan *et al.*, 2001). Les teneurs en Os des échantillons de sulfures massifs du gisement Lac des Îles ont été analysées par Duran *et al.* (2015) par pyroanalyse au sulfure de Ni et varient de 4,62 ng/g à 10,01 ng/g. Aucune donnée des compositions isotopiques d'Os n'est disponible pour le gisement de Pd du complexe du Lac des Îles.

### 3.3.4. CALIBRATION DU TRACEUR ISOTOPIQUE

Les solutions de calibration ont été préparées avec un standard interne dans de l'acide nitrique concentré à 2 %. Le standard interne utilisé au laboratoire LabMaTer de l'UQAC est le Thallium (Tl) car il s'agit d'un élément lourd et il ne présente pas d'interférence connue avec les ÉGP. Les quantités de traceurs isotopiques ajoutées à la solution de standard interne ont été calculées afin d'obtenir une droite de calibration à 3 points. La droite de calibration obtenue a permis de recalculer les teneurs en Os et en Re du traceur isotopique. Les compositions en Os et Re théoriques et calculées du traceur isotopique après calibration à l'ICP-MS équipé d'un quadripôle au laboratoire LabMaTer de l'UQAC sont reportées dans le tableau 3.3.

*Tableau 3.3.: Concentrations théoriques et recalculées en Os et en Re des solutions de calibrations du traceur isotopique. Les concentrations sont exprimées en ng/mL.*

Solution	Concentrations théoriques			Concentrations calculées	
	Tl	<sup>190</sup> Os	<sup>185</sup> Re	<sup>190</sup> Os	<sup>185</sup> Re
C0	10	0	0	0	0
C1	10	2	7	2,19	7,78
C2	10	6	21	5,94	20,74
C3	10	8	28,3	7,95	28,86

### 3.3.5. « SPARGING » DE L'Os

#### 3.3.5.1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

La technique du « Sparging » ne nécessite aucune préparation des poudres d'échantillons avant la digestion. Cependant, les échantillons de chromites du Complexe de Stillwater étaient disponibles sous la forme de roches. Il a donc été nécessaire de développer une méthode de séparation des chromites décrite à la section 3.3.7.3.1.1.

#### 3.3.5.2. DIGESTION ET DILUTION ISOTOPIQUE

La technique du « Sparging » peut être appliquée pour des méthodes de séparation d'Os traditionnellement utilisées telles que la digestion dans les tubes de Carius (Shirey et Walker, 1995) ou l'extraction par solvants (Cohen et Waters, 1996), le seul impératif est que l'oxydation soit optimale afin que l'Os soit présent sous sa plus haute valence Os(VIII). La technique de digestion pour nos expériences doit être efficace sur les chromites (matériaux très réfractaires). La digestion par attaque en milieu oxydant sous haute pression et haute température (HPA-S) a été utilisée au cours de cette étude.

Entre 0,2 et 0,5 g de poudres pour chaque échantillon a été pesé directement dans les tubes en quartz de 20 ou de 50 mL. Après l'ajout d'eau Régale modifiée (3 mL HCl + 5 mL HNO<sub>3</sub> dans les tubes de 50 mL et 2 mL HCL + 3 mL HNO<sub>3</sub> dans les tubes de 20 mL), les échantillons ont été soumis à une température de 300 °C sous une pression de 120 bars

durant 4 h 30 et 15 h. Les solutions ont ensuite été transférées dans des tubes Téflon-PFA de 30 à 60 mL pour le « Sparging ».

Afin de mesurer les concentrations en Os et en Re des échantillons, la méthode de la dilution isotopique a été appliquée. Le principe de cette méthode est d'ajouter à l'échantillon un traceur isotopique (traceur isotopique) d'Os et de Re, dont les compositions isotopiques sont connues. L'application de cette méthode implique une bonne homogénéisation du traceur isotopique avec l'échantillon. Afin d'atteindre une homogénéisation optimale, le traceur isotopique est ajouté à l'échantillon avant l'étape de digestion. Les compositions isotopiques du traceur isotopique utilisées lors des analyses sont reportées dans le tableau 3.4.

*Tableau 3.4. : Abondance des différents isotopes d'Os et de Re dans le traceur isotopique utilisé au cours de cette étude.*

Isotope	Abondance (%)
$^{184}\text{Os}$	0
$^{186}\text{Os}$	0,24
$^{187}\text{Os}$	0,14
$^{188}\text{Os}$	0,36
$^{189}\text{Os}$	1,03
$^{190}\text{Os}$	96,45
$^{192}\text{Os}$	1,79
$^{185}\text{Re}$	96,50
$^{187}\text{Re}$	3,35

Il est important de mentionner que deux HPA ont été utilisés au cours de cette étude. En effet, le premier HPA a été détruit par dépressurisation instantanée suite à la



rupture de la valve de sécurité de surpression pendant la nuit. Le système, n'étant pas en mesure de détecter le problème, a continué de chauffer les acides répandus dans le bloc de digestion. Un nouvel HPA a donc été acquis par le laboratoire LabMaTer. Cependant, celui-ci présentait un défaut de fabrication, empêchant la pression de rester stable au cours de la digestion, limitant ainsi l'efficacité de la digestion des échantillons.

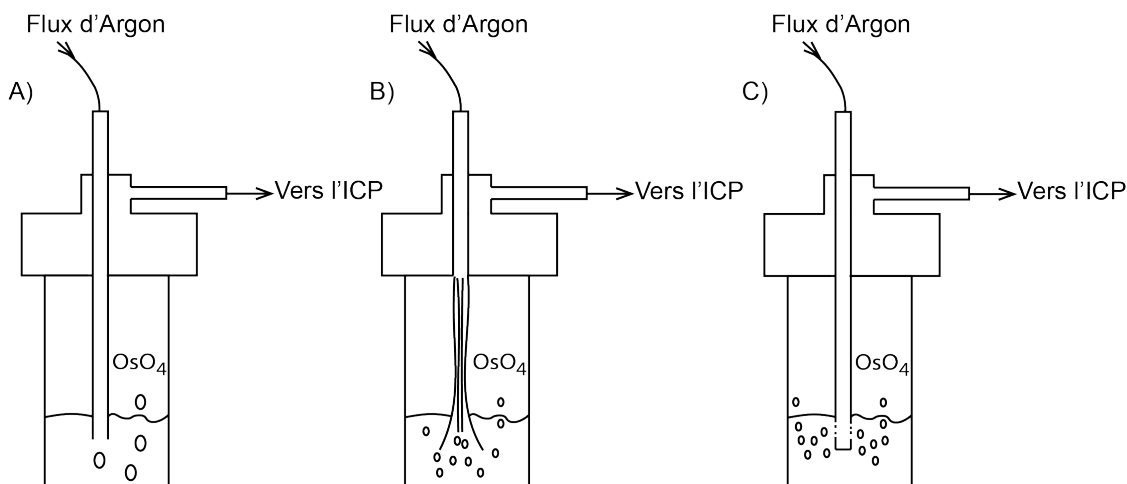
### 3.3.5.3. ANALYSES DES TENEURS EN Os ET DES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES D'Os PAR « SPARGING » DE L'OsO<sub>4</sub>

Au cours de cette étude, les techniques d'analyse par « Sparging » couplées à l'ICP-MS de type Quadripôle et couplée au HR-ICP-MS ont été utilisées. La technique d'analyse par « Sparging » couplée à l'ICP-MS Quadripôle a été préalablement présentée par Meisel *et al.* (2001), le protocole utilisé pour le « Sparging » couplé au HR-ICP-MS sera présenté ci-après.

Après digestion par HPA, les solutions sont diluées environ 15 fois dans l'H<sub>2</sub>O ultrapure dans le but de ne pas saturer les détecteurs de l'ICP, des multiplicateurs d'électrons de type dynode discrète. Les solutions sont transférées dans des tubes en Téflon-PFA de 30 ou 60 mL. Les tubes de 60 mL ont été préférés aux tubes de 30 mL, en effet, les risques de contamination sont limités avec l'utilisation des tubes de 60 mL puisque le couvercle (utilisé pour tous les échantillons) est plus éloigné de la surface de la solution comparativement aux tubes de 30 mL. Au cours de l'analyse, le flux de gaz (Ar: 0,1L/min, voir Tableau 5) est injecté dans la solution via un second tube en Téflon-PFA d'un diamètre 1/8 po. Dès que l'Ar est introduit dans la solution, les vapeurs d'OsO<sub>4</sub> sont

formées et dirigées directement dans la torche de l'ICP. Une fois dans le plasma, les vapeurs d' $\text{OsO}_4$  sont atomisées et ionisées à plus de 6 000 °C sous pression atmosphérique. La séparation des ions s'effectue par un champ électromagnétique généré par un aimant filtrant les atomes selon leur rapport de masse/charge ( $m/z$ ).

Trois types de tubes en PFA ont été utilisés afin de tester leur efficacité à former une vapeur d' $\text{OsO}_4$  lors du « Sparging » de l'Os: 1) un tube simple d'un diamètre de 3,2 mm (Figure 3.2.A.), 2) 4 tubes d'un diamètre de 0,8 mm (Figure 3.2.B.) et 3) un tube d'un diamètre de 3,2 mm perforé sur les côtés et soudé au niveau de l'extrémité située dans la solution (Figure 3.2.C.). Les trois systèmes de tubes ont été testés au HR-ICP-MS. Les rendements observés lors des analyses réalisées avec les configurations 1) (Figure 3.2.A.) et 2) (Figure 3.2.B.), dans la solution standard (5ng/mL) étaient similaires avec environ 30 000 CPS (coups par secondes) sur le  $^{192}\text{Os}$ . En revanche, l'utilisation de la configuration 3) (Figure 3.2.C.) a permis d'obtenir un rendement de 70 000 CPS soulignant l'efficacité de cette configuration pour former des vapeurs d' $\text{OsO}_4$ . Les sensibilités des analyses réalisées avec cette configuration seront donc meilleures, c'est la raison pour laquelle elle a été utilisée pour la suite du développement de la méthode du « Sparging ».



*Figure 3.2.: Schéma illustrant les trois configurations utilisées pour tester l'efficacité de la formation des vapeurs d' $\text{OsO}_4$ . A) Tube en PFA simple d'un diamètre de 3,2 mm; B) Quatre tubes en téflon-PFA d'un diamètre de 0,8 mm chaque; C) Tube en téflon-PFA simple d'un diamètre de 3,2 mm percé et soudé à l'extrémité située dans la solution. Des béchers Savillex de 30 ou 60 mL peuvent être utilisés avec un bouchon perforé de deux trous pour le passage des tubes en PFA.*

Afin d'obtenir une bonne stabilité du signal, l'ajout d'un désolvateur de type APEX, qui permet de réguler la pression en Ar lors du « Sparging », entre la configuration du « Sparging » et l'ICP s'est avéré indispensable dans l'objectif d'obtenir une meilleure précision des analyses. La pression d'Ar envoyée dans l'ICP (via le nébuliseur) est restreinte grâce à un effet entonnoir induit par l'utilisation du désolvateur, ce qui permet d'avoir un meilleur contrôle sur la pression. L'optimisation de la pression d'Ar envoyée dans l'ICP est importante pour éviter des problèmes de décharges électriques dans la source du plasma. Ces problèmes de décharges électriques sont liés à un manque de pression d'Ar entre les premières plaques de haute tension.

Les paramètres de l'ICP doivent être réglés pour avoir une meilleure sensibilité à chaque analyse en optimisant le flux d'Argon ( $\sim 0,1 \text{ L/min}$ ) et le flux d'Ar dans le

nébuliseur (20 PSI = pound-force per square-inch). Les paramètres optimums du Nu AttoM sont présentés dans le tableau 3.5.

*Tableau 3.5. : Conditions d'analyses et d'acquisition de données au Nu AttoM*

Conditions d'analyses du Nu AttoM		Acquisition des données	
Gaz d'échantillonnage (Argon)	0,1L /min	Temps d'arrêts par pic	400 ms
Nébuliseur	20 PSI	Balayage	1000
Aimant	185,885 amu	Cycles	50
RF	1375W		

*Avec amu = unité de masse atomique unifiée et RF : Radio-Frequency (= champ électrique nécessaire pour générer et stabiliser le plasma dans la torche à plasma)*

Au cours du développement de la méthode d'analyse, la forme des pics des isotopes a été vérifiée. Pour que l'analyse soit optimale, les sommets des pics doivent être plats et centrés sur la masse de chaque isotopes. Un exemple de pic sur la masse 192 est présenté dans la figure 3.4. Les abondances des isotopes mesurées ont été également été vérifiées afin de s'assurer de la bonne proportion des isotopes comparativement aux abondances naturelles des isotopes de l'Os (Figure 3.5).

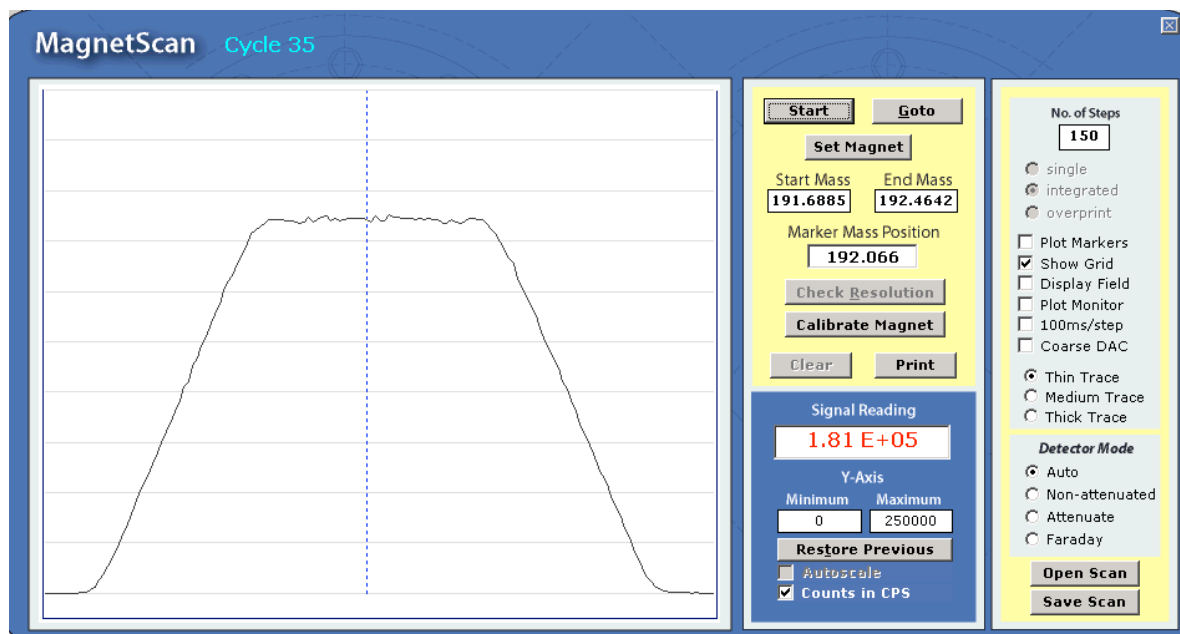


Figure 3.4.: Exemple de pic sur la masse 192 de l'Os obtenu au HR-ICP-MS du GEOTOP de l'UQAM (logiciel Nu AttoLab ©).

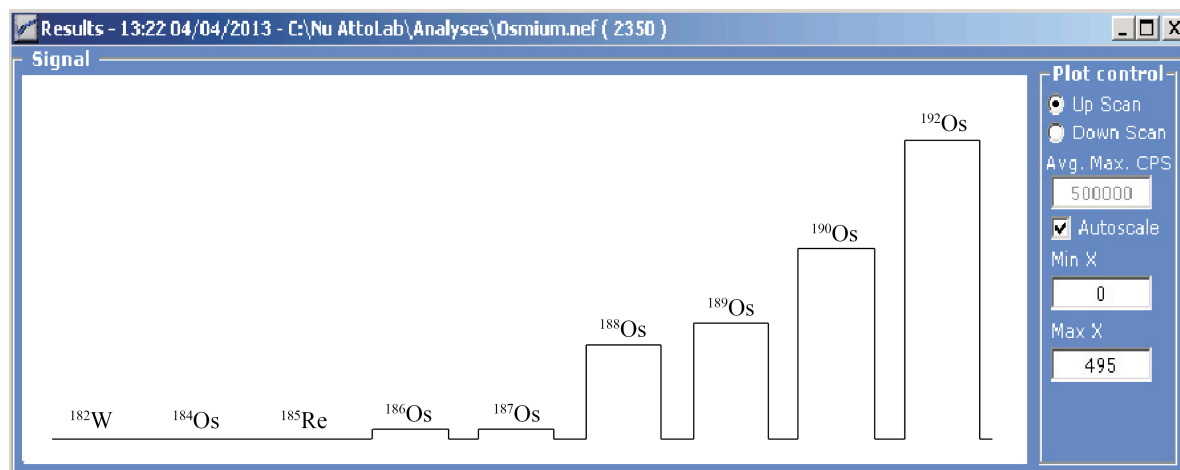


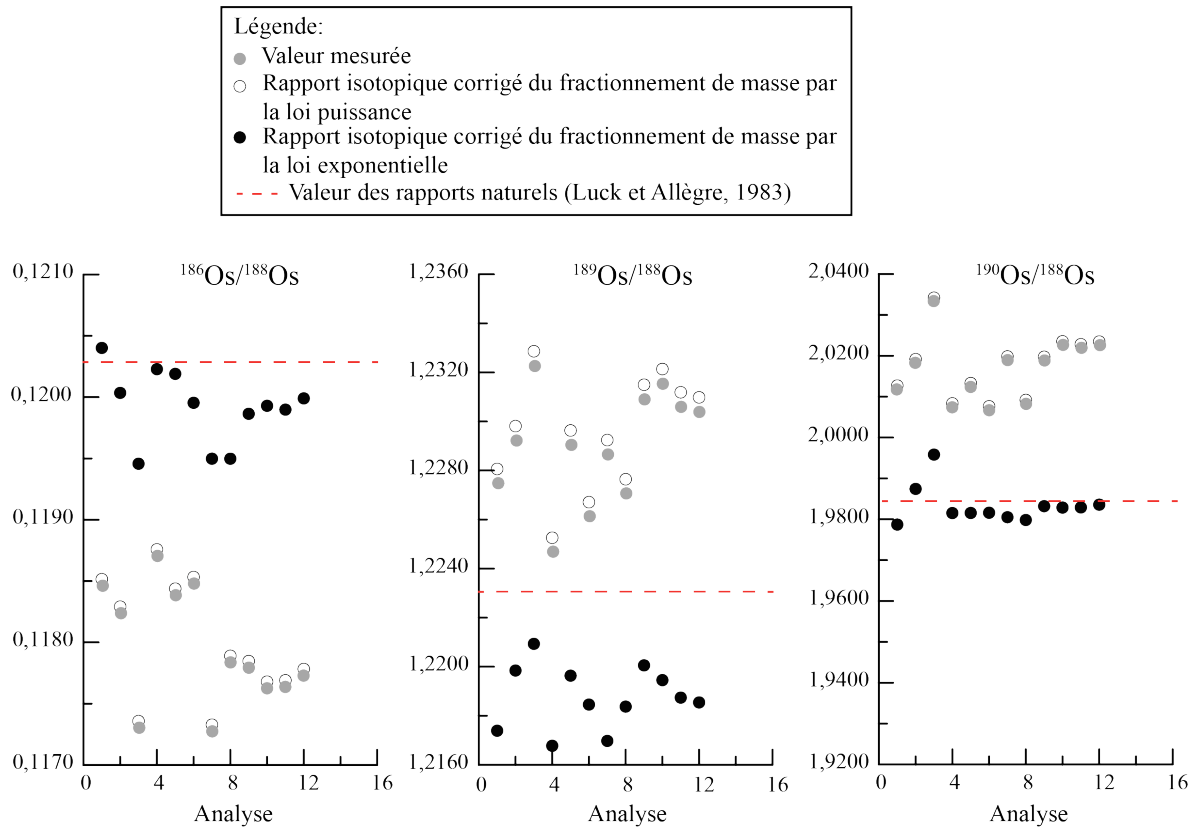
Figure 3.5. : Abondance relative des différents isotopes mesurée au cours d'une analyse par « Sparging » de la solution standard au HR-ICP-MS du GEOTOP de l'UQAM (logiciel Nu AttoLab ©).

### 3.3.6. TRAITEMENT DES DONNÉES.

#### 3.3.6.1. CORRECTION DU BIAIS DE MASSE

La correction du biais de masse instrumental est indispensable lors du traitement des données obtenues par les différents ICP-MS. En effet, au cours des analyses au spectromètre de masse, la transmission d'un isotope par rapport à un autre isotope du même élément varie en fonction de leur masse, la transmission des isotopes lourds étant favorisée en conditions normales. Un isotope lourd aura tendance à être moins défléchi par le champ magnétique et aura donc tendance à être transmis avec une plus grande efficacité vers les détecteurs. Il est donc important d'estimer précisément ce fractionnement de masse au cours de l'analyse.

Le fractionnement de masse peut être corrigé selon trois lois : 1) la loi linéaire, 2) la loi puissance et 3) la loi exponentielle. La loi linéaire n'est pas cohérente puisque le rapport de deux rapports obéissant à la loi de fractionnement linéaire n'obéit pas à la loi linéaire (Maréchal *et al.*, 1999; Albarède *et al.*, 2004) cette loi ne peut donc pas être tenu en compte. La loi puissance et la loi exponentielle sont les plus couramment utilisées pour corriger le fractionnement de masse au cours des analyses à l'ICP-MS (Maréchal *et al.*, 1999; Albarède *et al.*, 2004). Afin de comparer les deux lois, les résultats obtenus lors des analyses de la solution standard ont été corrigés selon les deux lois de fractionnement. Le fractionnement de masse obtenu selon la loi puissance varie de 0,0178 à 0,0278 et de 0,0062 à 0,0098 selon la loi exponentielle. Les rapports corrigés ont été comparés dans la figure 3.6.



*Figure 3.6.: Comparaison des rapports isotopiques de l'Os obtenus sur la solution standard (5 ng/mL) corrigés du biais de masse selon la loi puissance et la loi exponentielle.*

On remarque que pour chaque rapport isotopique les rapports corrigés selon la loi exponentielle sont les plus proches de la valeur naturelle (Luck et Allègre, 1983). La correction du biais de masse selon la loi exponentielle a ainsi été appliquée sur l'ensemble des résultats obtenus pour les matériaux de références et les échantillons analysés au cours de cette étude sur la base du rapport  $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  ( $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 3,08271$ ; Nier, 1937).

La correction du fractionnement de masse est exprimée par :

$$R_{vrai} = R_{mesuré} \times \left( \frac{M^{192}}{M^{188}} \right)^{\beta}$$

Avec  $R_{vrai}$  : la valeur du rapport isotopique corrigé de la loi de fractionnement de masse,  $R_{mesuré}$  : la valeur du rapport isotopique mesuré par le spectromètre de masse,  $M^{188}$  et  $M^{192}$  : les masses des isotopes  $^{188}\text{Os}$  et  $^{192}\text{Os}$  et  $\beta$  : le coefficient de fractionnement de masse, exprimé selon l'équation:

$$\beta = \frac{\left( \frac{R_{certifié}}{R_{mesuré}} \right) - 1}{M^{192} - M^{188}}$$

Avec  $R_{certifié}$  : le rapport naturel.

### 3.3.6.2. CORRECTION DES INTERFÉRENCES ISOBARIQUES

Les isotopes de masses 187 du Re et 184 et 186 du W peuvent interférer directement sur les isotopes de masses 184, 186 et 187 de l'Os. Au cours des analyses moins de 10 coups par secondes ont été enregistrés sur les masses 185 du Re et sur la masse 182 du W. Ces résultats impliquent une interférence négligeable des isotopes du Re et du W sur les isotopes de l'Os (<0,1 %), limitant la propagation de l'erreur sur les rapports isotopiques.



### 3.3.6.3. BLANCS DE CHIMIE

Les teneurs en Os des blancs de chimie ont été mesurées afin de contrôler une éventuelle contamination provenant des réactifs ou de la vaisselle lors de la procédure de digestion utilisée. Les blancs de chimie ont été obtenus par l'analyse des réactifs utilisés dans la méthode de « Sparging » (dans le cas présent  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ) soumis aux mêmes procédures analytiques que les matériaux de références et les échantillons. Les teneurs en Os et les compositions isotopiques des blancs de chimie ainsi que les proportions des teneurs mesurées dans les blancs de chimie comparées aux matériaux de référence et aux échantillons analysés au cours de cette étude sont reportées dans le tableau 3.6. Les blancs de chimie Bl-1 et Bl-2 sont les plus riches en Os, ceux-ci ont été réalisés avec des réactifs non purifiés. Néanmoins, les proportions des teneurs en Os mesurées dans les blancs de chimie restent inférieures à 0,1 % comparativement aux valeurs obtenues dans le ChrPt+ et inférieures à 2 % comparativement aux valeurs obtenues dans le WPR-1 et peuvent donc être considérées comme négligeable en termes de teneurs et donc en termes de composition isotopiques. Les blancs de chimie Bl-3, Bl-4 et Bl-5 ont été réalisés avec des acides purifiés, ce qui explique leurs faibles teneurs en Os. Les proportions de ces blancs de chimie comparées aux valeurs obtenues dans les matériaux de références et dans les concentrés de chromites du Complexe de Stillwater sont inférieures à 1 %, rendant inutile toute correction de la contribution des blancs. En revanche, la proportion des blancs de chimie comparée aux sulfures massifs du Complexe du Lac des Îles est plus importante (inférieure à 1 % jusqu'à 19,8 %). Les faibles proportions des teneurs en Os des blancs de chimies ayant été démontrées précédemment, nous suggérons que la plus forte proportion des teneurs en Os des blancs de chimie observées dans les sulfures massifs du complexe du

Lac des Îles est probablement due à l'utilisation de tubes en quartz ayant préalablement servis à la digestion d'échantillons riche en Os. Ainsi pour améliorer la qualité des analyses sur les échantillons pauvres en Os, il serait souhaitable d'utiliser des tubes HPA réservés exclusivement à la digestion et l'analyse d'échantillons pauvres en Os. L'impact des blancs de chimie sur les compositions des échantillons du complexe du Lac des Îles sera discuté dans la section 3.3.7.4.3.

*Tableau 3.6.: Compositions isotopiques et teneurs en Os des blancs de chimie. Les proportions des teneurs en Os des blancs de chimie sont exprimées en pourcentage relatif par rapport aux teneurs en Os mesurées dans les matériaux de références et dans les échantillons analysés.*

	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	Os (ng/mL)	% ChrPt +	% WPR-1	% Conc. Chr	% LDI
Bl-1	0,1177	0,25	<<0,1	1,2 - 1,7	-	-
Bl-2	0,1194	0,18	<<0,1	0,9 - 1,2	-	-
Bl-3	0,1241	0,04	<<0,1	0,2 - 0,3	<0,1 - 0,3	0,1 - 9,5
Bl-4	0,1431	0,05	<<0,1	0,2 - 0,3	<0,1 - 0,4	0,2 - 19,8
Bl-5	0,1564	0,03	<<0,1	0,1 - 0,2	<0,1 - 0,2	<0,1 - 7,1

*Avec : Conc. Chr = Concentrés de chromites du complexe de Stillwater, LDI = Sulfures massifs du Complexe du Lac des Îles.*

#### 3.3.6.4. EFFET DE MÉMOIRE

Une des contraintes majeures lors des analyses par ICP-MS est la contamination en Os entre les échantillons (= effet de mémoire, Hassler *et al.*, 2001). Afin de contrôler un éventuel effet de mémoire, une solution d'HBr de grade ACS (= grade le plus pur) a été dirigée vers la source du plasma selon la méthode du « Sparging » entre chaque échantillon afin de nettoyer l'ensemble du système. Dans l'objectif de vérifier l'efficacité de la procédure de nettoyage, une solution matrice (Eau Régale modifiée et diluée: 7,5 mL HCl +

12,5 mL HNO<sub>3</sub> + 230 mL H<sub>2</sub>O) a été ensuite analysée après chaque procédure de nettoyage. La quantité de signal obtenue (en CPS) lors de l'analyse de la solution matrice, sur les masses <sup>187</sup>Os, <sup>188</sup>Os, <sup>190</sup>Os, <sup>192</sup>Os est inférieure à 0,01 % de la quantité de signal obtenue sur les mêmes isotopes lors des analyses des matériaux de référence. L'effet de mémoire est donc considéré comme négligeable, ce qui est un progrès important dans les analyses par ICP-MS (cf. section 3.1.).

### 3.3.6.5. CORRECTION DU TRACEUR ISOTOPIQUE

Les concentrations en Os des matériaux de référence et des échantillons ont été obtenues par ID-ICP-MS équipé d'un quadripôle et ID-HR-ICP-MS (ID=Isotopic Dilution). Les rapports isotopiques mesurés par spectrométrie de masse correspondent au mélange échantillon-traceur isotopique. Connaissant la quantité de traceur isotopique et d'échantillon ainsi que la composition isotopique et les concentrations du traceur isotopique, il est possible d'établir précisément les concentrations de l'échantillon. Afin de calculer les concentrations en Os des échantillons, la contribution du traceur isotopique est soustraite selon la formule suivante (Yu *et al.*, 2002):

$$CO_{S_{echt}} = M^{192}Os \times \frac{A_{Sp}^{190}Os - \frac{^{190}Os}{^{192}Os} \times A_{Sp}^{192}Os}{\frac{^{190}Os}{^{192}Os} \times A_{Nat}^{192}Os - A_{Nat}^{190}Os} \times \frac{Masse\ spike}{Masse\ echt} \times \frac{CO_{S_{sp}}}{M^{190}Os} \quad (1)$$

Tableau 3.7. : Description des symboles utilisés dans l'équation (1) et leurs valeurs associées.

Symbole	Description	Valeur	Symbole	Description	Valeur
$M^{190}Os$	Poids atomique de l'isotope 190 de l'Os	190 g/mol	$A_{Nat}^{190}Os$	Abondance isotopique naturelle de l'isotope 190	26,26%
$M^{192}Os$	Poids atomique de l'isotope 192 de l'Os	192 g/mol	$A_{Nat}^{192}Os$	Abondance isotopique naturelle de l'isotope 192	40,78%
$A_{Sp}^{190}Os$	Abondance isotopique de l'isotope 190 apportée par le spike	96,45%	$\frac{^{190}Os}{^{192}Os}$	Rapport du nombre de coups mesurés sur les isotopes $^{190}Os$ et $^{192}Os$	Valeur mesurée
$A_{Sp}^{192}Os$	Abondance isotopique de l'isotope 192 apportée par le spike	1,78%	$CO_{S_{sp}}$	Teneur en Os du spike	799,47 ppb

Les rapports isotopiques mesurés doivent également être corrigés de la contribution du traceur isotopique en utilisant la formule :

$$\frac{^{187}Os}{^{188}Os}_{sp\ corr} = \left( \frac{^{187}Os}{^{188}Os}_{mes} \times \left( 1 + \frac{A^{188}Os_{Sp}}{A^{188}Os_{ech}} \right) \right) - \frac{A^{187}Os_{Sp}}{A^{188}Os_{ech}} \quad (2)$$

Tableau 3.8. : Description des symboles utilisés dans l'équation (2)

Symbole	Description
$\frac{^{187}Os}{^{188}Os}_{mes}$	Le rapport isotopique mesuré
$A^{187}Os_{Sp}$	Abondance isotopique de l'isotope 187 apportée par le spike
$A^{188}Os_{Sp}$	Abondance isotopique de l'isotope 188 apportée par le spike
$A^{188}Os_{ech}$	Abondance isotopique de l'isotope 188 apportée par l'échantillon

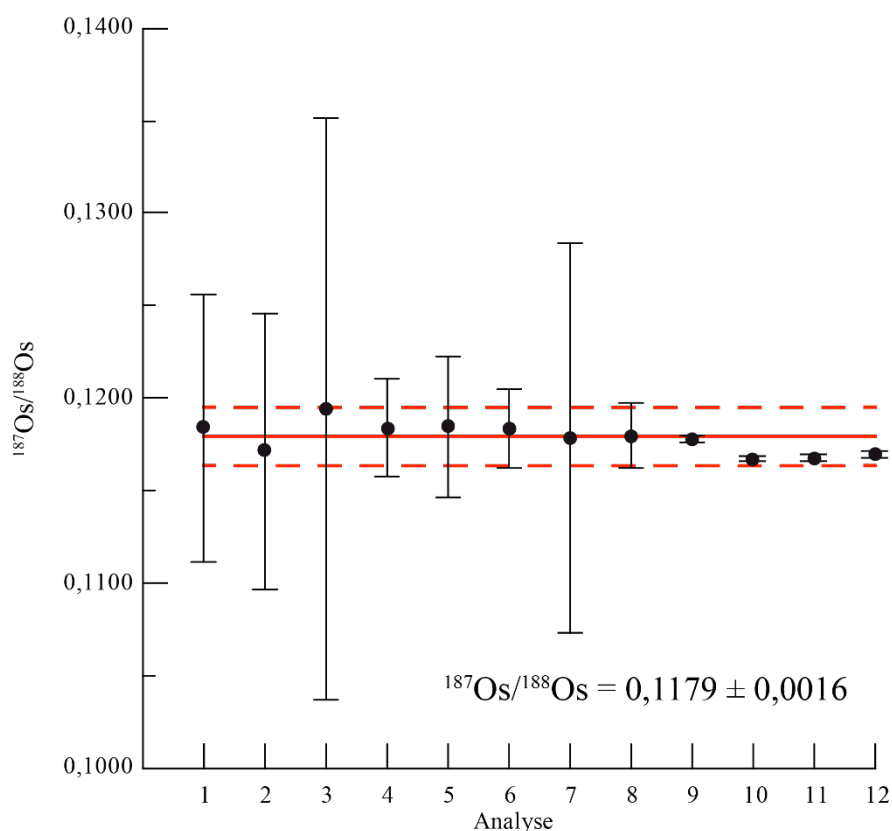
### 3.3.7. RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 3.3.7.1. REPRODUCTIBILITÉ.

Une solution standard a été analysée régulièrement afin de s'assurer de la bonne reproductibilité des mesures au HR-ICP-MS. La composition de la solution standard a été décrite dans la section 3.3.2.2. La solution standard est initialement concentrée à 5 ng/mL et a été diluée 10 fois avec de l'eau ultrapure pour obtenir une concentration de 0,5 ng/mL dans le but de ne pas sursaturer l'ICP et d'éviter un possible effet de mémoire dû à l'utilisation d'une solution standard trop concentrée. Les compositions isotopiques d'Os mesurées sont reportées dans le tableau 3.9. La moyenne mesurée et corrigée du fractionnement de masse sur le rapport  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  est de  $0,1179 \pm 0,0016$  (N=12). L'évolution des rapports isotopiques d'Os mesurés au cours de la phase analytique est présentée dans la figure 3.7. Les analyses 1 à 8 montrent des barres d'erreurs très importantes (Tableau 3.9.). Cette incertitude peut s'expliquer par un problème de stabilité du signal. En effet, lors de ces analyses le désolvateur n'avait pas encore été intégré au système de « Sparging », son utilisation a permis d'améliorer la précision des mesures comme l'illustre les analyses 9 à 12 (Figure 3.7).

*Tableau 3.9.: Compositions isotopiques et leurs erreurs associées ( $2\sigma$ ) des différentes analyses de la solution standard.*

Sample	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	$2\sigma$	Sample	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	$2\sigma$
Os-Nat-1	0,1185	0,0072	Os-Nat-7	0,1179	0,0106
Os-Nat-2	0,1172	0,0075	Os-Nat-8	0,1180	0,0018
Os-Nat-3	0,1195	0,0157	Os-Nat-9	0,1178	0,0002
Os-Nat-4	0,1184	0,0027	Os-Nat-10	0,1168	0,0002
Os-Nat-5	0,1185	0,0038	Os-Nat-11	0,1168	0,0002
Os-Nat-6	0,1183	0,0021	Os-Nat-12	0,1170	0,0002



*Figure 3.7. : Évolution des compositions isotopiques d’Os et de leur précision de la solution standard au cours de la phase analytique. Les barres d’erreurs correspondent à  $2\sigma$ . La droite rouge et les droites en tiretés représentent respectivement la moyenne de l’ensemble des mesures et l’erreur ( $2\sigma$ ).*

### 3.3.7.2. RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES SUR LES MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE

#### 3.3.7.2.1. RÉSULTATS OBTENUS PAR « SPARGING » SUR LES

#### CONCENTRATIONS EN Os DANS LES MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE

Les teneurs en Os obtenues pour le matériau de référence ChrPt+ sont reportées dans le tableau 3.10 et varient entre 1731,58 et 2231,77 ng/g par ICP-MS équipé d’un quadripôle et de 1490,46 à 2312,49 ng/mL par HR-ICP-MS (Figure 3.8). Ces teneurs sont

en accord avec les valeurs publiées qui varient entre 1900 et 2110 ng/g (Govindaraju, 1995; Bédard *et al.*, 2004).

Les teneurs en Os obtenues pour le WPR-1 sont reportées dans le tableau 3.10, les valeurs obtenues par ICP-MS équipé d'un quadripôle sont de 14,75 et 14,63 ng/g et varient de 18,46 à 20,15 ng/g par HR-ICP-MS. Ces valeurs sont comprises dans la gamme de variation des valeurs publiées (entre 12,5 et 19,4 ng/g, d'après Morcelli *et al.*, 2004; Meisel et Moser, 2004; Schaefer *et al.*, 2010; Figure 3.8).

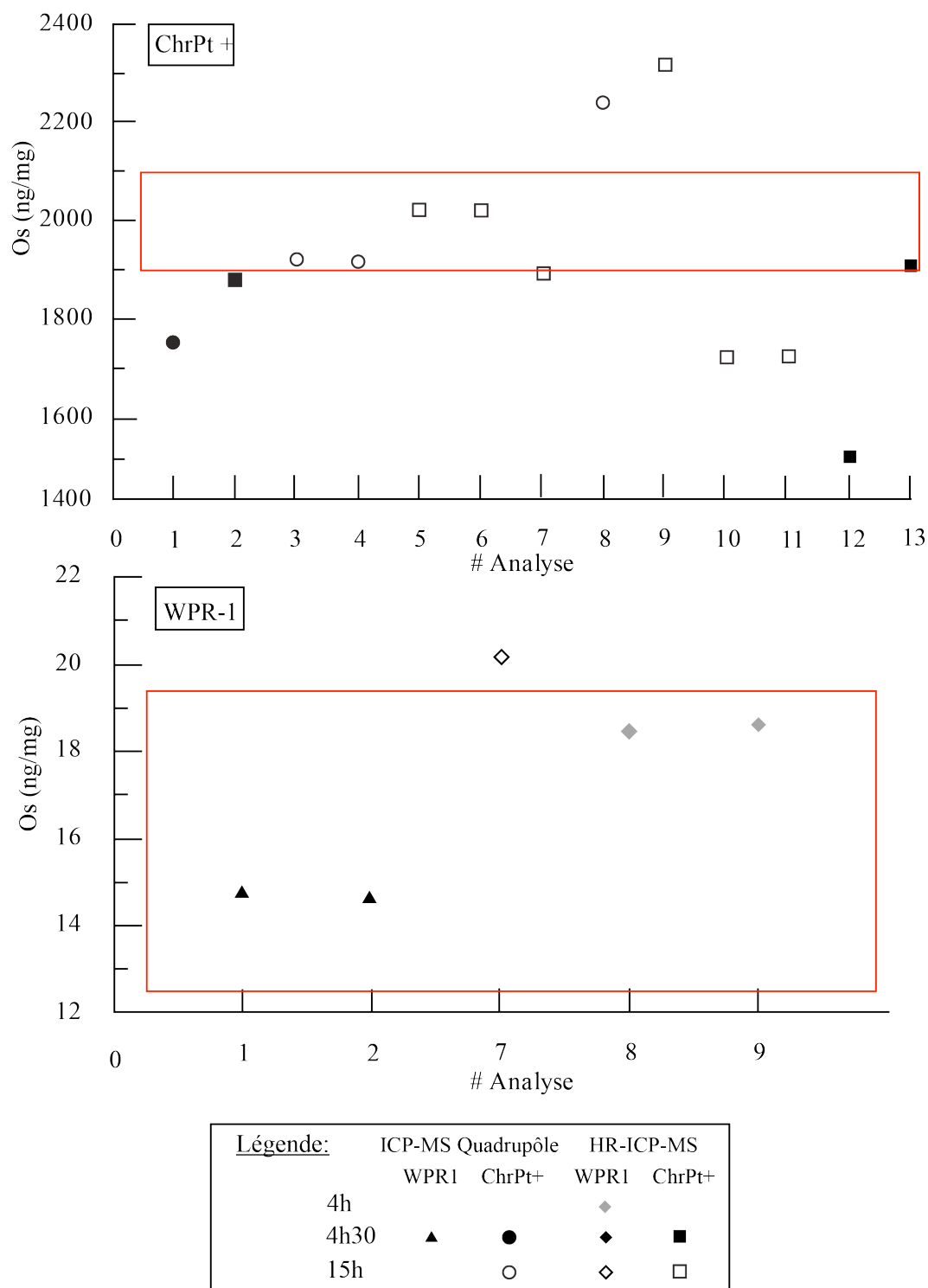
Les variations des teneurs observées pour le ChrPt+ sont probablement dues à la durée de la digestion dans le HPA. En effet, les solutions ayant subi un temps de digestion de 4 h 30 (analyses 4 et 5; figure 3.8) ont des concentrations plus faibles que les solutions ayant subi un temps de digestion de 15 h. Les échantillons digérés dans les tubes à HPA de 20 mL (avec 0,2 g de poudre d'échantillons) ont des teneurs en Os mesurées plus faibles que les échantillons digérés dans les tubes de 50 mL (entre 0,2 g et 0,5 g de poudre d'échantillons). Une comparaison a été réalisée pour estimer l'influence de la quantité d'Os mesurées. Deux digestions du matériau de références ChrPt+ ont été effectuées avec 0,2 g et 0,5 g dans un tube en quartz de 50 mL pendant 15 h puis analysées au HR-ICP-MS. La solution obtenue après digestion de 0,2 g de poudre d'échantillon a des concentrations inférieures comparativement à la solution de digestion contenant 0,5 g de poudre d'échantillon. En conclusion, pour optimiser l'analyse des teneurs en Os des chromites un minimum de 0,5 g de poudre d'échantillon est préférable et un temps de digestion de 15 h est nécessaire.

*Tableau 3.10.: Condition de digestion et d'analyses et compositions isotopiques et concentrations en Os obtenues sur les matériaux de références ChrPt+ et WPR-1.*

<i>Standard</i>	<i>Quantité Échantillon</i>	<i>Tube HPA</i>	<i>Temps de digestion</i>	<i>ICP-MS</i>	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	$2\sigma$	<i>Os(ng/g)</i>
<i>ChrPt+-1a</i>	0,5g	50mL	4h30	Q-ICP-MS	0,1310	0,0107	1731,58
<i>ChrPt+-1b</i>	0,5g	50mL	4h30	HR-ICP-MS	0,1320	0,0194	1861,31
<i>ChrPt+-2</i>	0,5g	50mL	15h	Q-ICP-MS	0,1305	0,0102	1902,25
<i>ChrPt+-4a</i>	0,5g	50mL	15h	Q-ICP-MS	0,1304	0,0441	1896,34
<i>ChrPt+-4b</i>	0,5g	50mL	15h	HR-ICP-MS	0,1299	0,0071	2006,26
<i>ChrPt+-4c</i>	0,5g	50mL	15h	HR-ICP-MS	0,1290	0,0082	2005,96
<i>ChrPt+-5</i>	0,5g	50mL	15h	HR-ICP-MS	0,1283	0,0121	1872,76
<i>ChrPt+-6a</i>	0,5g	50mL	15h	Q-ICP-MS	0,1300	0,0079	2231,77
<i>ChrPt+-6b</i>	0,5g	50mL	15h	HR-ICP-MS	0,1297	0,0082	2312,49
<i>ChrPt+-7a</i>	0,5g	50mL	15h	Q-ICP-MS	0,1311	0,0136	-
<i>ChrPt+-7b</i>	0,5g	50mL	15h	Q-ICP-MS	0,1293	0,0141	-
<i>ChrPt+-7c</i>	0,5g	50mL	15h	HR-ICP-MS	0,1306	0,0169	-
<i>ChrPt+-8a</i>	0,5g	50mL	15h	Q-ICP-MS	0,1299	0,0102	-
<i>ChrPt+-8b</i>	0,5g	50mL	15h	HR-ICP-MS	0,1296	0,0104	-
<i>ChrPt+-9</i>	0,2g	20mL	15h	HR-ICP-MS	0,1295	0,0020	1700,00
<i>ChrPt+-10</i>	0,2g	20mL	15h	HR-ICP-MS	0,1295	0,0022	1700,00
<i>ChrPt+-11</i>	0,2g	20mL	15h	HR-ICP-MS	0,1295	0,0030	-
<i>ChrPt+-12</i>	0,2g	50mL	4h30	HR-ICP-MS	0,1284	0,0002	1490,46
<i>ChrPt+-13</i>	0,5g	50mL	4h30	HR-ICP-MS	0,1285	0,0015	1891,06
<i>WPR-1-1</i>	1g	50mL	4h30	Q-ICP-MS	0,1472	0,0470	14,75
<i>WPR-1-2</i>	1g	50mL	4h30	Q-ICP-MS	0,1487	0,0477	14,63
<i>WPR-1-3</i>	1g	50mL	4h30	Q-ICP-MS	0,1432	0,0313	-
<i>WPR-1-4</i>	1g	50mL	4h30	Q-ICP-MS	0,1471	0,0648	-
<i>WPR-1-5</i>	0,2g	20mL	15h	HR-ICP-MS	0,1477	0,0057	-
<i>WPR-1-6</i>	0,2g	20mL	15h	HR-ICP-MS	0,1451	0,0052	-
<i>WPR-1-7</i>	0,2g	20mL	15h	HR-ICP-MS	0,1454	0,0052	20,15
<i>WPR-1-8</i>	0,5g	50mL	4h	HR-ICP-MS	0,1432	0,0002	18,46
<i>WPR-1-9</i>	0,5g	50mL	4h	HR-ICP-MS	0,1429	0,0002	18,63

*Avec : - = échantillons analysés sans traceur isotopique*





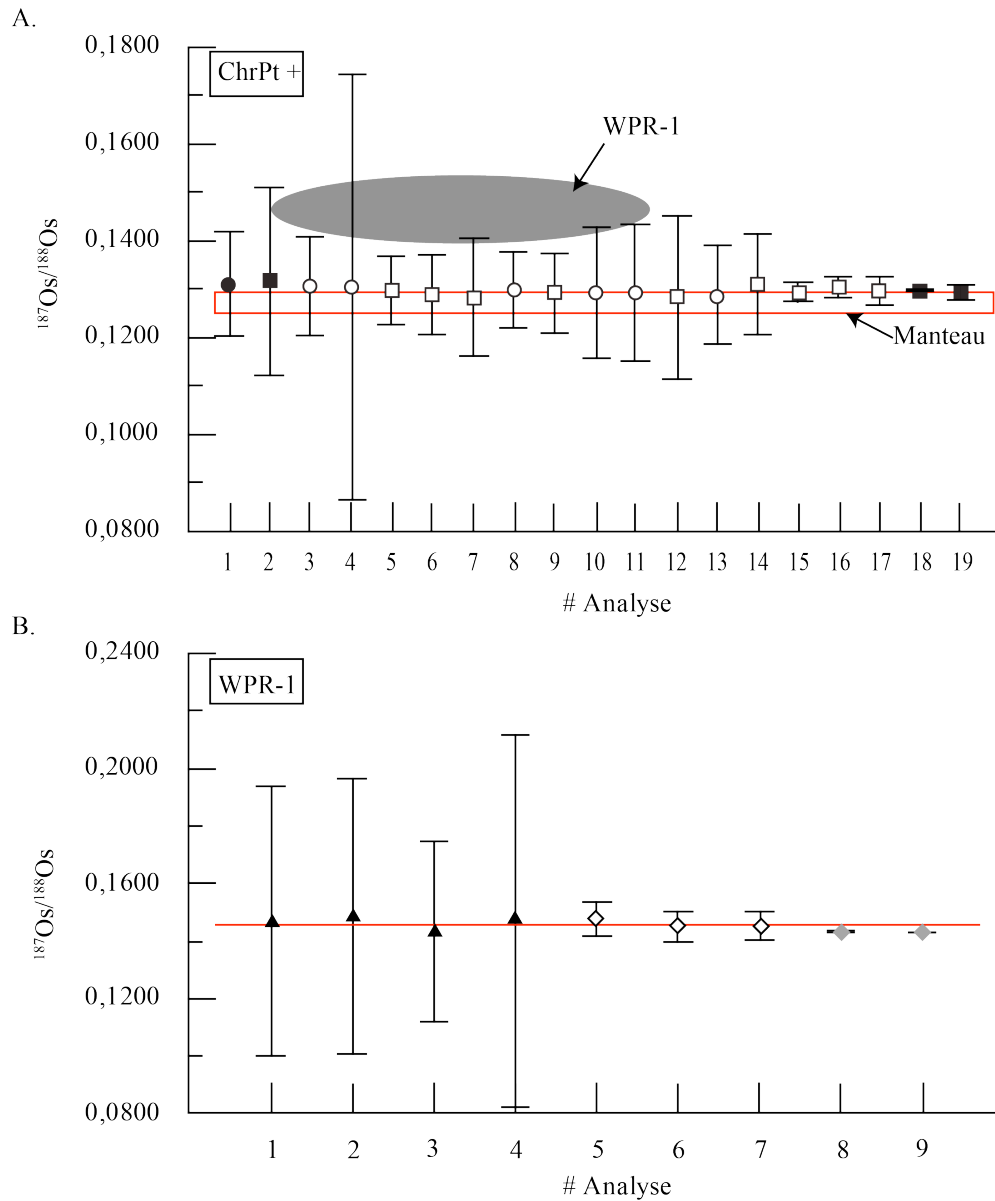
*Figure 3.8.: Concentrations en Os des matériaux de référence ChrPt+ et WPR-1 obtenus par ICP-MS équipé d'un Quadripôle et HR-ICP-MS. Les champs encadrés en rouge correspondent aux valeurs publiées. (ChrPt + : Govindaraju, 1995 et Bédard et al., 2004, WPR-1 : Morcelli et al., 2004; Meisel et Moser, 2004; Schaefer et al., 2010).*

### 3.3.7.2.2. RÉSULTATS OBTENUS PAR « SPARGING » SUR LES RAPPORTS ISOTOPIQUES DANS LES MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE

Tous les rapports isotopiques ont été corrigés du fractionnement de masse sur la base du rapport  $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  (3,08271; Nier, 1937). Les valeurs du rapport  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  du ChrPt+ obtenues sont reportées dans le tableau 3.8 et varient de  $0,1293 \pm 0,0141$  à  $0,1311 \pm 0,0136$  par ICP-MS équipé d'un quadripôle et de  $0,1283 \pm 0,0121$  à  $0,1320 \pm 0,0194$  par HR-ICP-MS. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs publiées par O'Driscoll *et al.* (2012) (Figure 3.9). La meilleure précision pour l'échantillon ChrPt+ a été obtenue par HR-ICP-MS couplé au désolvateur (ChrPt+-12 :  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,1284 \pm 0,0002$ ). Les compositions isotopiques du WPR-1 sont reportées dans le tableau 3.8 et varient de  $0,1432 \pm 0,0313$  à  $0,1487 \pm 0,0477$  par ICP-MS équipé d'un quadripôle et de  $0,1429 \pm 0,0002$  à  $0,1477 \pm 0,0057$  par HR-ICP-MS. De la même façon que pour les compositions isotopiques du ChrPt+, la meilleure précision a été obtenue par HR-ICP-MS couplé au désolvateur (WPR-1-9 :  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,1429 \pm 0,0002$ ).

Les rapports isotopiques obtenus par HR-ICP-MS ont des valeurs similaires à celles obtenues par ICP-MS équipé d'un quadripôle. Cependant, la précision est meilleure sur l'HR-ICP-MS couplé au désolvateur (0,1 à 14 %) que sur l'ICP-MS équipé d'un quadripôle (21 à 44 %). Néanmoins, les analyses par ICP-MS équipé d'un quadripôle permettent de distinguer deux champs de données: un pour les données du ChrPt+ qui sont proches des valeurs mantelliques ( $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 0,126$ ; O'Driscoll *et al.*, 2012) et un pour les données du WPR-1 qui sont plus radiogéniques (Ripley *et al.*, 2001 et Li *et al.*, 2014; Figure 3.9.). Bien que l'analyse des échantillons de roches par HR-ICP-MS couplé au « Sparging » soit

plus précise, l'analyse par ICP-MS équipé d'un quadripôle couplé au « Sparging » est une technique efficace pour déterminer les teneurs en Os et évaluer la gamme de variation des compositions isotopiques d'Os.



**Figure 3.9.:** Compositions isotopiques d'Os des matériaux de référence ChrPt+(A.) et WPR-1 (B.) obtenus par ICP-MS équipé d'un quadripôle et HR-ICP-MS. La zone grisée correspond à la gamme de variation des compositions isotopiques du matériau de référence WPR-1. Les champs encadrés en rouge correspondent aux valeurs publiées. Les barres d'erreurs correspondent à  $2\sigma$ . Les symboles utilisés sont les mêmes que pour la Figure 3.8.

### 3.3.7.3. RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES SUR LES CHROMITES DU COMPLEXE DE STILLWATER

#### 3.3.7.3.1. SÉPARATION DES CHROMITES ET APPLICATION DE LA MÉTHODE DE « SPARGING » SUR LES CONCENTRÉS DE CHROMITES

##### 3.3.7.3.1.1. SÉPARATION MINÉRALOGIQUE

Les échantillons de chromitites du Complexe de Stillwater étant disponibles sous la forme de blocs de roche, il a donc été nécessaire de réaliser une séparation minéralogique pour concentrer exclusivement les grains de chromites et éliminer tout le matériel interstitiel. La méthode de séparation minéralogique a été développée au LabMaTer de l'UQAC.

La technique de séparation des chromites nécessite différentes étapes de préparation de la roche afin d'extraire la fraction minérale lourde et non magnétique contenant les chromites. Les étapes de préparation des échantillons sont résumées dans le tableau 3.11.

*Tableau 3.11.: Étapes, description et fractions retenues lors de la procédure de séparation des concentrés de chromites.*

<i>Étape</i>	<i>Description</i>	<i>Fraction retenue</i>
<i>Concassage</i>	Concassage des blocs de chromitite	Tout
<i>Tamissage</i>	Séparation granulométrique	Fraction < 355µm >125µm
<i>Séparation densimétrique</i> (diiodométhane $\rho=3,34 \text{ g/cm}^3$ )	Séparation des minéraux dont la densité est < 3,34 g/cm <sup>3</sup>	Ol+Mgt+Chr
<i>Séparation par acide</i>	Destruction des phases silicatées par un bain HF dans un bain de sable chauffé à 45 °C pendant une nuit	Mgt+Chr
<i>Séparation magnétique</i>	Passage d'un aimant manuel pour éliminer les phases magnétique	Chr
<i>Broyage</i>	Les chromites sont réduites en poudre à l'aide d'un pilon et d'un mortier en agate	Tout

#### Concassage et tamissage.

Les chromitites ont été sélectionnées puis concassées au broyeur à mâchoires et au broyeur à disques oscillants. Les éléments broyés sont ensuite tamisés avec une trame de sept tamis de métal de 2 mm; 1,7 mm; 1,18 mm; 600 µm; 355 µm; 250 µm et 125 µm. Les différentes fractions granulométriques ont ensuite été observées à la loupe binoculaire dans le but de sélectionner les fractions possédant le moins d'agrégats polyphasés possible afin de faciliter les séparations. Les fractions retenues sont inférieures à 355 µm et supérieures à 125 µm.

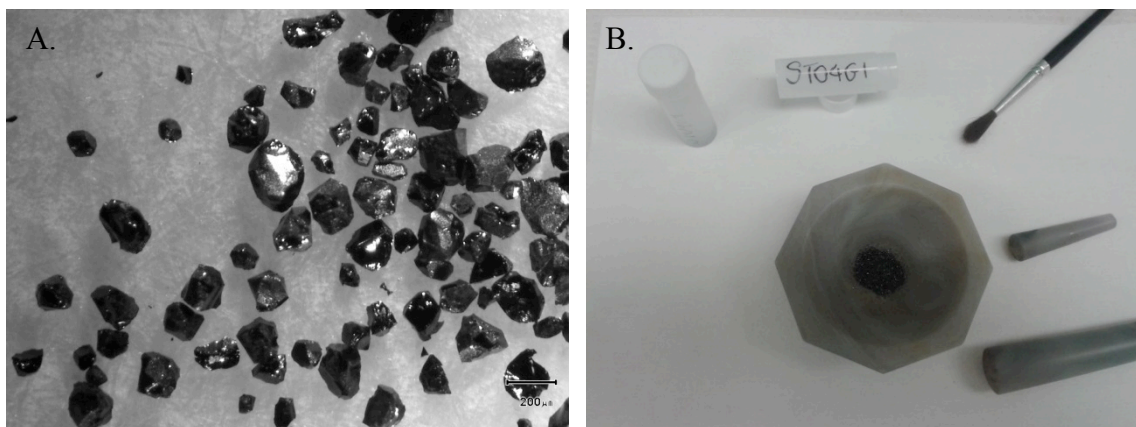
#### Séparation densimétrique.

La chromite est un minéral de forte densité comprise entre 4,5 g/cm<sup>3</sup> et 4,8 g/cm<sup>3</sup>. Afin de séparer les minéraux présents dans la fraction granulométrique sélectionnée, une

séparation par liqueur dense a été nécessaire. La liqueur dense choisie est le diiodométhane (ou iodure de méthylène) d'une densité théorique de  $3,34 \text{ g/cm}^3$ . La séparation densimétrique a eu lieu sous une hotte aspirante dans une ampoule à décanter. La densité de la liqueur a été mesurée avant le processus de séparation ( $\rho = 3,14 \text{ g/cm}^3$ ). Après introduction de la fraction fine, une phase de décantation d'une durée de 5 minutes environ a été nécessaire. La fraction de densité supérieure à  $3,14 \text{ g/cm}^3$  contenant chromites, magnétites et olivines a été récupérée à la base de l'ampoule à décanter. La fraction ainsi retenue a ensuite été rincée à l'acétone afin de récupérer la liqueur déposée sur les grains.

#### *Dissolution des silicates et séparation magnétique*

Pour finir de séparer les chromites des silicates, le concentré de minéraux a subi un bain d'HF dans un bain de sable dont la température est de  $45^\circ\text{C}$  pendant une nuit. L'HF a ensuite été neutralisé par un mélange de carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ) et d'eau. Le pH de la solution a été mesuré pour s'assurer que la solution n'était plus acide. L'excès de carbonates a été éliminé par un bain d'HCl puis un rinçage à l'eau. Une séparation magnétique à l'aide d'un aimant conventionnel a été nécessaire pour séparer et éliminer les magnétites des concentrés de chromites. La fraction retenue a ensuite été observée à la loupe binoculaire pour vérifier qu'elle ne contenait plus que des chromites. Les chromites ainsi concentrées ont ensuite été broyées à l'aide d'un pilon et mortier en agate (Figure 3.10.).



*Figure 3.10.: Étape de broyage des concentrés de chromites. A : Concentré de chromites issues de la chromitite A du Complexe de Stillwater. B : Broyage des concentrés de chromite de la chromitite G1 du Complexe de Stillwater.*

### 3.3.7.3.1.2. DIGESTION DES CHROMITES ET « SPARGING » DE L'Os DES SOLUTIONS DES CONCENTRÉS DE CHROMITES DU COMPLEXE DE STILLWATER

Trois échantillons de concentrés de chromites du Complexe de Stillwater (ST011G1, ST011G2 et ST001J1) ont été analysés par « Sparging ». Les poudres d'échantillons ont été digérées selon la méthode décrite dans la section 3.3.5.2. pendant 15 h au HPA dans les tubes de 20 mL contenant 0,2 g de poudre et de l'Eau Régale modifiée.

Les analyses des solutions de digestion des concentrés de chromites du Complexe de Stillwater ont été réalisées au HR-ICP-MS du GEOTOP (UQAM). Lors de ces analyses, les tests avec le désolvateur n'avaient pas encore été effectués.

### 3.3.7.3.2. RÉSULTATS OBTENUS PAR « SPARGING » SUR LES CONCENTRATIONS EN Os DANS LES CONCENTRÉS DE CHROMITES DU COMPLEXE DE STILLWATER.

#### Chromitite G:

Les teneurs en Os des concentrés de chromites de la chromitite G du Complexe de Stillwater obtenues au cours de cette étude sont de 13 et 73 ng/g et sont reportées dans le tableau 3.12. La gamme de variation obtenue est plus grande que celle obtenue par Horan *et al.* (2001) (22,19-49,92 ng/g). Cette observation est probablement due à la distribution hétérogène des phases contenant l'Os (= effet pépité). Néanmoins, l'obtention de teneurs significativement plus élevée peut s'expliquer par une meilleure technique de digestion (les digestions de Horan *et al.* (2001) ont été réalisées par la technique des tubes de Carius pendant 12 h).

#### Chromitite J:

Au cours des expériences, une seule analyse de la chromitite J a été réalisée, la teneur en Os obtenue est de 70 ng/g (Tableau 3.12) et est comprise dans la gamme de variation obtenue par Marcantonio *et al.* (1993) (54-96,5 ng/g).



*Tableau 3.12.: Teneurs en Os et compositions isotopiques des concentrés de chromites du Complexe de Stillwater obtenues par la méthode de « Sparging » couplée au HR-ICP-MS. Les digestions ont eu lieu avec 0,2 g d'échantillon dans des tubes HPA de 20 mL pendant 15 h*

<i>Échantillon</i>	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	$2\sigma$	<i>Os(ng/g)</i>
ST11G2	0,1180	0,0447	73
ST11G1	0,1171	0,0242	13,00
ST01J1a	0,1143	0,0141	-
ST01J1b	0,1135	0,0026	70

### 3.3.7.3.3. RÉSULTATS OBTENUS PAR « SPARGING » SUR LES RAPPORTS

#### ISOTOPIQUES D'Os DANS LES CONCENTRÉS DE CHROMITES DU COMPLEXE DE STILLWATER

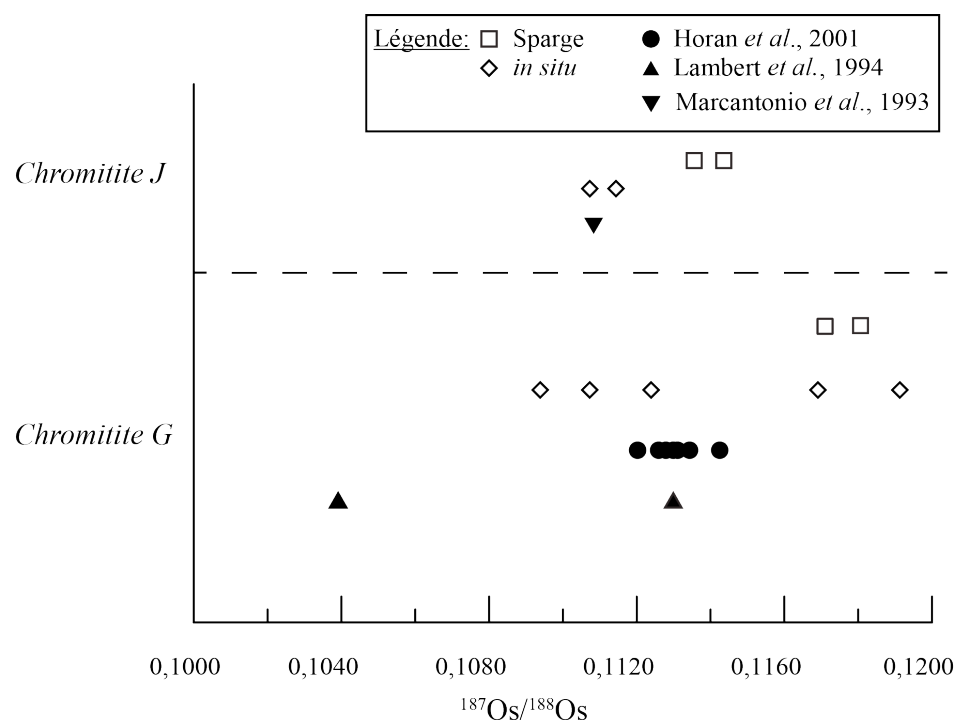
##### Chromitite G:

Les compositions isotopiques d'Os des concentrés de chromites de la chromitite G du Complexe de Stillwater obtenues au cours de cette étude varient de  $0,1171 \pm 0,0242$  à  $0,1180 \pm 0,0447$  (Tableau 3.10) et sont en plus radiogéniques que les valeurs de la littérature (Chromitite G,  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,11351 \pm 0,00032$  à  $0,1163 \pm 0,0017$ ; Horan *et al.*, 2001). Ces variations sont probablement dues à l'effet pépite. Les compositions isotopiques obtenues sur les concentrés de chromites peuvent être également comparées aux données obtenues par LA-MC-ICP-MS (ICP-MS multicollecteur couplé à un système d'ablation laser) sur les laurites en inclusions dans les chromites (voir chapitre 4 pour les détails). Les rapports isotopiques des laurites de la chromitite G varient de  $0,1094 \pm 0,0019$  à  $0,1191 \pm 0,0032$ . Les résultats obtenus par « Sparging » sur les concentrés de chromites de la

chromitite G sont similaires aux données *in situ* ce qui confirme la qualité des résultats obtenus par la méthode du « Sparging ».

#### Chromitite J :

Au cours de cette étude, deux analyses des compositions isotopiques d'Os ont été réalisées sur le même concentré de chromite (ST001J1). Les valeurs obtenues varient de  $0,1135 \pm 0,0026$  à  $0,1143 \pm 0,0141$  (Tableau 3.10) et sont plus radiogéniques que la valeur obtenue par Marcantonio *et al.* (1993) (Chromitite J :  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,1108 \pm 0,006$ ; Figure 3.11). Les laurites de la chromitite J ont également été analysées par LA-MC-ICP-MS. Les compositions isotopiques varient de  $0,1107 \pm 0,0024$  à  $0,1114 \pm 0,0011$  (Figure 3.11). Les données obtenues par « Sparging » sont plus radiogéniques que celles des analyses des laurites ce qui peut s'expliquer par l'effet pépité.



*Figure 3.11.: Variations des compositions isotopiques d'Os obtenues par « Sparging », et par LA-MC-ICP-MS dans les laurites et des données disponibles dans la littérature (Marcantonio *et al.*, 1993; Lambert *et al.*, 1994 et Horan *et al.*, 2001) en fonction de la stratigraphie relative du complexe de Stillwater. Pour des raisons de visibilité, chaque groupe de données a été séparé. Les données obtenues par « Sparging » sont comparées aux données obtenues sur les concentrés de chromites au cours des études précédentes et avec les données obtenues par LA-MC-ICP-MS sur les laurites incluses dans les chromites. Les barres d'erreurs des données obtenues par « Sparging » étant trop importantes elles n'ont pas été reportées dans le diagramme.*

#### 3.3.7.4. RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES SUR LES SULFURES MASSIFS DU COMPLEXE DU LAC DES ÎLES

##### 3.3.7.4.1. DIGESTION ET « SPARGING » DE L'Os DES SOLUTIONS DES SULFURES MASSIFS DU COMPLEXE DU LAC DES ÎLES

Les poudres d'échantillons du Complexe du Lac des Îles ont été digérées dans 3 mL d'HCl et 5 mL d'HNO<sub>3</sub>. Une réaction instantanée du soufre a eu lieu provoquant l'ébullition de la solution d'acide ainsi que l'émanation d'une odeur d'H<sub>2</sub>S. De plus, il était impossible de sceller les tubes d'HPA puisque le dégazage provoquait une surpression. L'ébullition a possiblement provoqué l'évaporation d'une partie de l'Os. Pour remédier à ce problème, les poudres de sulfures massifs devraient subir un bain d'HCl puis une évaporation à sec pour dégazer l'H<sub>2</sub>S qui se forme lors de l'ajout de l'eau régale et éviter les problèmes de dégazage et de perte éventuelle d'Os (A. Poirier communication personnelle).

La digestion a été réalisée par HPA pendant 4 h à 300 °C et 120 bars. Il est important de noter que les digestions des sulfures massifs ont eu lieu avec le nouvel HPA qui a subi des soucis de perte de pression (problème technique de fabrication), ce qui a pu provoquer une digestion moins efficace.

### 3.3.7.4.2. RÉSULTATS OBTENUS PAR « SPARGING » SUR LES CONCENTRATIONS D'Os DES SULFURES MASSIFS DU COMPLEXE DU LAC DES ÎLES

Les teneurs en Os des sulfures massifs du Complexe du Lac des Îles ont été analysées par pyroanalyses avec des sulfures de Ni par Duran *et al.* (2015) et varient de 4,62 ng/g à 10,01 ng/g. Les teneurs de ces mêmes échantillons de sulfures massifs du Complexe du Lac des Îles obtenues au cours de cette étude varient de 0,42 ng/g à 30,57 ng/g (Tableau 3.13). La gamme de variation obtenue est plus grande que celle obtenue par Duran *et al.* (2015). De la même façon que pour les teneurs en Os obtenues pour les concentrés de chromites du Complexe de Stillwater, les variations observées peuvent s'expliquer par l'effet pépite, mais aussi par une digestion plus efficace pour les teneurs plus élevées.

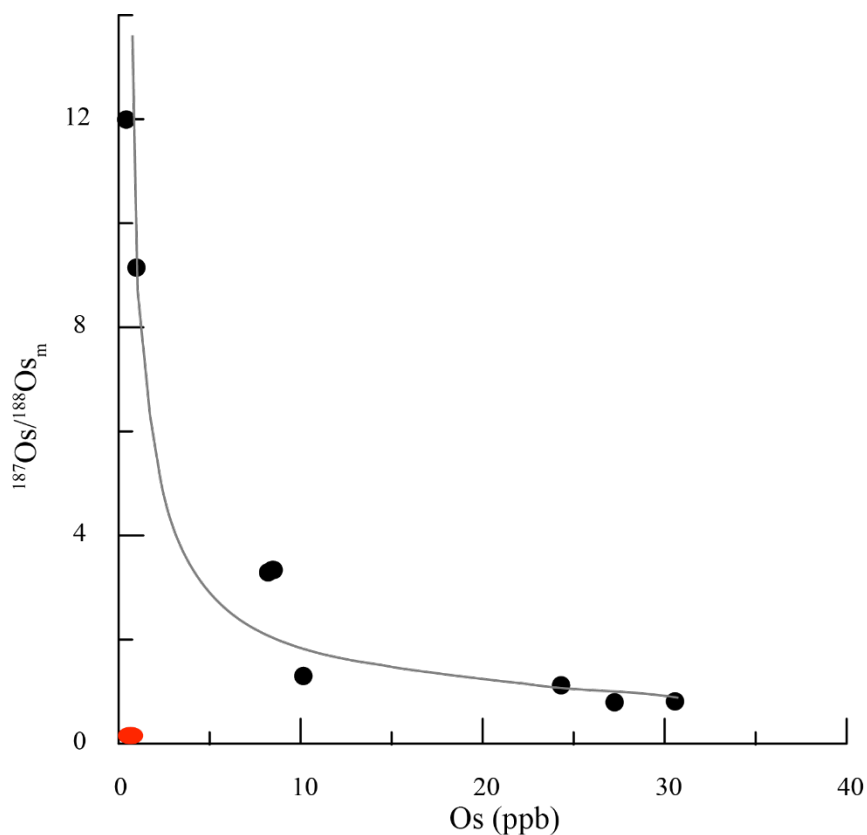
*Tableau 3.13.: Teneurs en Os et compositions isotopiques des sulfures massifs du Complexe du Lac des Îles obtenues par HR-ICP-MS au cours de cette étude. Les digestions ont été effectuées avec 0,2 g d'échantillon dans des tubes HPA de 20 mL pendant 4 h*

Échantillon	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	$2\sigma$	Os(ng/g)
LDI-1	3,3362	0,0106	8,52
LDI-1bis	3,3351	0,0058	8,43
LDI 2	0,7941	0,0007	27,25
LDI 3	9,1468	0,0493	0,98
LDI 4	1,1200	0,0010	24,31
LDI 5	1,2989	0,0024	10,15
LDI 6	11,9927	0,0757	0,42
LDI 7	3,2902	0,0057	8,21
LDI 8	0,8109	0,0006	30,57

### 3.3.7.4.3. RÉSULTATS OBTENUS PAR « SPARGING » POUR LES RAPPORTS ISOTOPIQUES D'Os DES SULFURES MASSIFS DU COMPLEXE DU LAC DES ÎLES

Les compositions isotopiques d'Os des sulfures massifs du Complexe du Lac des Îles n'avaient encore jamais été mesurées. Les compositions isotopiques obtenues par « Sparging » varient de  $0,7941 \pm 0,0007$  à  $11,9927 \pm 0,0757$  (Tableau 3.11). Les erreurs sur les rapports isotopiques présentées ici sont inférieures à 1 % ( $2\sigma$ ) ce qui est tout à fait acceptable.

Dans un graphique représentant les compositions isotopiques en fonction des concentrations on note que les échantillons dont les concentrations sont les plus faibles ont les compositions isotopiques les plus radiogéniques (Figure 3.12). Cette observation peut s'expliquer par une contamination dont l'origine peut être soit 1) analytique, soit 2) due à un processus géochimique (contamination crustale). La contamination analytique peut avoir lieu lors de la procédure de digestion par les réactifs utilisés ou par une mauvaise procédure de nettoyage des tubes HPA. Cependant dans un diagramme  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  vs Os (Figure 3.12) on note que le champ des blancs de chimie ne peut expliquer les compositions les plus radiogéniques en Os. En conclusion, la contamination observée ici n'est pas due au protocole analytique, mais plutôt à un processus géochimique tel que la contamination crustale par exemple.



*Figure 3.12.: Compositions isotopiques d'Os en fonction des teneurs en Os des échantillons de sulfures massifs du Complexe du Lac des Îles. Le champ en rouge représente les blancs de chimie. Les barres d'erreurs sont plus petites que les symboles.*

### 3.4. CONCLUSIONS

Le but de cette partie du projet était de développer la technique d'analyse de l'Os par « Sparging » afin de mesurer plus rapidement les concentrations en Os et les rapports isotopiques  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  de matériaux terrestres en général et des chromites en particulier. L'objectif du développement de cette méthode était d'obtenir les meilleures conditions pour ces analyses. Deux durées de digestion par HPA (4 h 30 et 15 h) ont été testées ainsi que trois types de configuration pour le « Sparging ». Les analyses ont d'abord été réalisées par

ICP-MS équipé d'un quadripôle au laboratoire LabMaTer de l'UQAC puis par HR-ICP-MS au GÉOTOP à l'UQAM, les résultats obtenus sur les deux appareils ont été comparés.

Les résultats obtenus par ICP-MS équipé d'un quadripôle montrent que les concentrations en Os des matériaux de référence sont en accord avec les données publiées. Dans le cas des compositions isotopiques, les résultats obtenus par ICP-MS équipé d'un quadripôle ne sont pas assez précis (erreur de 6 à 44 % sur les compositions isotopiques d'Os). Néanmoins, il est possible de différencier les compositions mantelliques (ChrPt+) des compositions plus radiogéniques (WPR-1). L'ICP-MS équipé d'un quadripôle pourrait donc être utilisé pour estimer les teneurs en Os des échantillons. Afin de remédier au problème de précision rencontré au cours des analyses par ICP-MS équipé du quadripôle, il serait intéressant de faire varier les paramètres de l'ICP-MS au cours de l'analyse (optimisation du temps d'analyse, temps de saut de pic, balayage).

Des concentrations en Os plus faibles ont été obtenues pour le matériau de référence ChrPt+ après une digestion par HPA de 4 h 30 comparativement aux concentrations obtenues suite à une digestion par HPA d'une durée de 15 h. C'est pourquoi une digestion par HPA d'une durée de 15 h est plus efficace pour la mise en solution des concentrés de chromites. La technique de digestion par HPA est donc très efficace pour la mise en solution des matériaux réfractaires tels que les chromites. Cependant, cet appareil n'est pas conçu pour des digestions aussi longues que 15 h. Il est également important d'analyser une solution fraîchement digérée afin d'avoir les conditions les plus oxydantes possible pour favoriser un dégazage efficace du  $\text{OsO}_4$  lors du « Sparging » et ainsi obtenir un meilleur signal au cours de nos analyses et donc une meilleure précision.



Les premiers tests réalisés par HR-ICP-MS ne donnaient pas des résultats très précis (14 % d'erreur sur les compositions isotopiques). L'utilisation d'un tube perforé sur les côtés et soudé à son extrémité a contribué à améliorer la formation de la vapeur de la solution ce qui a un effet positif sur la précision instrumentale. Cependant, malgré ces ajustements, la configuration du HR-ICP-MS a impliqué l'ajout d'un désolvateur afin de mieux contrôler la pression de gaz transmise dans le nébuliseur. Les précisions des analyses réalisées avec cette configuration sont plus satisfaisantes (0,1 % d'erreur sur les compositions isotopiques). En ce qui concerne l'effet de mémoire, le nettoyage du système de « Sparging » à l'aide du HBr grade ACS est nécessaire afin de diminuer le temps de nettoyage entre chaque analyse.

Les expériences de digestion d'une durée de 4 h à 4 h 30 des matériaux moins réfractaires tels que la poudre de périclase WPR-1 ainsi que les poudres d'échantillons de sulfures massifs ont donné des résultats satisfaisants et encourageants. La méthode d'analyses des teneurs en Os et des compositions isotopiques d'Os par « Sparging » couplée à une méthode de digestion par HPA de ce type d'échantillon semble donc tout à fait réalisable. Cependant, les sulfures étant moins réfractaires que les chromites, l'utilisation de l'HPA n'est pas indispensable, il pourrait être intéressant de développer une méthode de digestion des sulfures par pyroanalyses appliquée à l'étude des compositions isotopiques d'Os par exemple.

L'analyse par la méthode de « Sparging » au HR-ICP-MS couplé au désolvateur n'a pu être appliquée que sur 3 échantillons de ChrPt+ et sur les échantillons du Complexe du Lac des Îles. Néanmoins, l'analyse des teneurs en Os et des compositions isotopiques d'Os

par « Sparging » apporte de nombreux avantages comparativement aux techniques de spectrométrie de masse traditionnellement employées. Ces avantages sont : 1) la diminution du temps de préparation des échantillons puisque l'étape de séparation chimique n'est pas nécessaire, 2) l'absence d'interférence de masse du Re qui limite la propagation de l'erreur sur les rapports isotopiques, 3) la diminution du temps d'analyse avec une procédure de nettoyage plus courte et 4) la possibilité d'estimer si les échantillons ont des compositions isotopiques radiogéniques ou non par ICP-MS équipé d'un quadripôle, un appareil moins coûteux et plus accessible.

Par souci d'aboutissement de ce projet de doctorat dans les temps impartis la technique d'analyse des compositions isotopiques d'Os par « Sparging » a été abandonnée à la faveur des analyses par LA-MC-ICP-MS des compositions isotopiques d'Os dans les laurites en inclusion dans les chromites des chromitites du Complexe de Stillwater.

## **CHAPITRE 4**

### **IN SITU DETERMINATION OF OS ISOTOPES OF LAURITES FROM CHROMITE LAYERS OF THE STILLWATER COMPLEX, MONTANA: IMPLICATIONS FOR THE ORIGIN OF LAURITE AND THE REPRESENTATIVENESS OF WHOLE ROCK YOS.**

Wavrant, L.M.<sup>1</sup>, Barnes, S.-J.<sup>1</sup>, Pagé, P.<sup>1</sup>, Pearson, N.J.<sup>2</sup>, Griffin, W.L.<sup>2</sup>, Prichard, H.M.<sup>3</sup>

1: Canadian Research Chair in Magmatic Metallogeny, Sciences de la Terre, Université du Québec à Chicoutimi (UQAC), 555 bld de l'Université, Saguenay, PQ, Canada G7H 2B1

2: GEMOC ARC National Key Centre, Department of Earth and Planetary Sciences, Macquarie University, Sydney, New South Wales 2109, Australia

3: University of Cardiff, Main College, Park Place, Cardiff, UK

Soumis à Lithos le 6 Juin 2016

## **Highlights:**

- $\gamma$ Os from laurites vary from sub-chondritic to supra-chondritic
- $\gamma$ Os show large variations at thin section scale
- Variations in  $\gamma$ Os might be mantle-derived or due to crustal contamination of parental magma
- Our preferred model is that variations in Os isotopic compositions are the result of diffusive exchange between chromite and interstitial base metal sulfides

## **Keywords:**

*In situ* Re-Os isotopes

Laurite

Chromite

Layered intrusion

Stillwater Complex

#### 4.1. ABSTRACT

The origin of massive chromite layers in large layered intrusions and their role in collecting platinum-group elements (PGE) is poorly understood. There have been a number of studies based on whole rock geochemistry and whole rock isotopic systems, including Re-Os, which concluded that contamination of a primary magma with a crustal derived magma played a key role in the formation of the chromite layers. The Re-Os isotopic system is particularly appropriate for examining the origin of PGE enrichment because Os is a PGE and it is enriched in chromite layers. In the case of the chromite layers from the Stillwater Complex (Montana, U.S.A.), Os is hosted in laurites which are mostly enclosed in chromites. In order to eliminate the effects of alteration and metamorphism that might be observed in whole rock Os isotope work, we carried out *in situ* analyzes on individual laurite grains by laser ablation multi-collector induced coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS). The  $\gamma\text{Os}$  values obtained in the laurites range from sub-chondritic to radiogenic ( $\gamma\text{Os} = -1.82$  to  $+10.49$ ) and are surprisingly variable at the thin section scale ( $\gamma\text{Os}$  range from  $+3.13$  to  $+9.42$ ). These results imply mixing of at least two components. The first is chondritic to sub-chondritic representing a mantle-derived source. The second is supra-chondritic and implies a crustal component. Two models are considered to explain these results. The first model implies that sub-chondritic laurites originated from the mantle whereas supra-chondritic laurites originate from magma contaminated by assimilation of the surrounding crust in the Stillwater Complex magma chamber. Alternatively, laurites are the products of Os and Ru diffusion from chromite into base metal sulfides. In this latter case, unradiogenic  $\gamma\text{Os}$  may reflect chromite-derived signature and the supra-chondritic

$\gamma$ Os the base metal sulfide signature. The wide range in  $\gamma$ Os in a single thin section raises questions as to how representative whole rock  $\gamma$ Os is.

#### 4.2. INTRODUCTION

Chromium world reserves are mainly hosted by chromite-rich layers (chromitites) found in large layered intrusions such as the Bushveld Complex (South Africa), the Stillwater Complex (Montana, United States) and the Great Dyke (Zimbabwe) (Cawthorn *et al.*, 2005; Papp, 2012, 2014). How these stratiform chromitites form is not clearly understood because closed system co-tectic crystallization of mafic magma would produce only 1.5 to 5% of chromites (Irvine, 1975; Roeder *et al.*, 2006) which is much less than the 50 to 90% observed in the chromitites. Thus, a number of models explaining chromite enrichment in large layered intrusion have been proposed. The most widely accepted model suggests that mixing of a primitive magma with a fractionated magma, or a siliceous component, led to a hybrid magma which briefly crystallized only chromites (Irvine, 1975, 1977). A less commonly accepted model is that stratiform chromitites are the product of reactional melting of pyroxenites (Boudreau, 1999, 2008). A new model has been proposed by Maier *et al.* (2013) whereby a partly consolidated crystal mush formed at the margins of the intrusion slumps into the magma chamber. During the slumping stage chromites settle at the base of the slump and form chromitites (Forien *et al.*, 2015).

The chromitites are enriched in platinum-group elements (PGE) and particularly enriched in IPGE (Os, Ir, Ru) and Rh compared to silicate rocks found at the same levels in layered intrusions (Gijbels *et al.*, 1974; Von Gruenewaldt *et al.*, 1986; Oberthür, 2002.

Naldrett *et al.*, 2009; Barnes *et al.*, 2016). How the IPGE and Rh come to be enriched in chromitites is even less clear than how the layers themselves form. Models range from: orthomagmatic co-crystallization of chromites and platinum-group minerals (PGM) rich in IPGE and Rh such as laurite ( $[\text{Ru}\pm\text{Os}\pm\text{Ir}\pm\text{Rh}]\text{S}_2$ ) (Finnigan *et al.*, 2008), through partitioning of the IPGE and Rh into chromite (Pagé *et al.*, 2012; Barnes *et al.*, 2016; Pagé and Barnes, 2016), to collection by a base metal sulfide liquid followed by S, Pd and Pt removal from the chromitites (Boudreau and McCallum, 1992; Boudreau and Meurer, 1999).

The Re-Os isotopic system is potentially a powerful tool for investigating the various models for constraining chromitite formation and their I-PGE and Rh enrichment. A key feature of this isotopic system is the behavior of the two elements during melting processes (Shirey and Walker, 1998). Osmium is compatible during mantle partial melting and is concentrated in residual phases whereas Re is incompatible and has a high affinity with liquid (Mallmann and O'Neill, 2007). Consequently, the Re/Os ratio of the crust is higher than that of the mantle and producing radiogenic Os with time, leading to a distinctively radiogenic Os isotopic ratio in the crust. Therefore, the Os isotopic signature can be used to trace the role of crustal contamination in the formation and IPGE and Rh enrichment of the chromitites.

The Stillwater Complex of Montana (Fig. 4.1) is well documented and well exposed (Zientek *et al.*, 1985; McCallum, 1996) and contains several chromitites making this complex an ideal site for studying the formation of stratiform chromitites. Several Os isotopic studies have been carried out previously on whole rock chromitites and chromite

concentrates (Martin, 1989; Marcantonio *et al.*, 1993; Lambert *et al.*, 1989, 1994; Horan *et al.*, 2001). The main conclusions were that at least two isotopically distinct end-members were involved in the formation of the chromitites. The unradiogenic member seems to be mantle-derived whereas the nature of the radiogenic member remains poorly constrained. Two hypotheses were proposed for the radiogenic component. Some argued that late magmatic fluids migrating shortly after chromite crystallization could explain the radiogenic signature of some samples (Martin, 1989; Marcantonio *et al.*, 1993). The model proposed by Martin (1989) invokes magma mixing leading to chromite saturation and precipitation of laurites with mantle signature, followed by the migration of intercumulus liquid and the precipitation of late stage intercumulus sulfides carrying radiogenic Os. According to Marcantonio *et al.* (1993), despite the late magmatic origin of radiogenic Os, crustal contamination is necessary to explain the observed isotopic variation. They estimated that 95% or more of Os and PGE came from the mantle, whereas less than 5% are crustal-derived. On the other hand, Lambert *et al.* (1989, 1994) and Horan *et al.* (2001) suggested that magma contamination by a crustal component could be responsible for the radiogenic Os isotopic ratio. In addition, Horan *et al.* (2001) showed that the Os isotopic composition are less radiogenic upwards within the Peridotite Zone stratigraphy which implies that crustal contamination decreased up section in the intrusion.

Part of the problem in interpreting the data could arise because there are two potential hosts for Os in the chromitites, i) laurites which are for the most part included in chromites (Page, 1971; Talkington and Lipin, 1986; Barnes *et al.*, 2016; Prichard *et al.*, accepted) and ii) the interstitial base metal sulfides (BMS) (Barnes *et al.*, 2016).



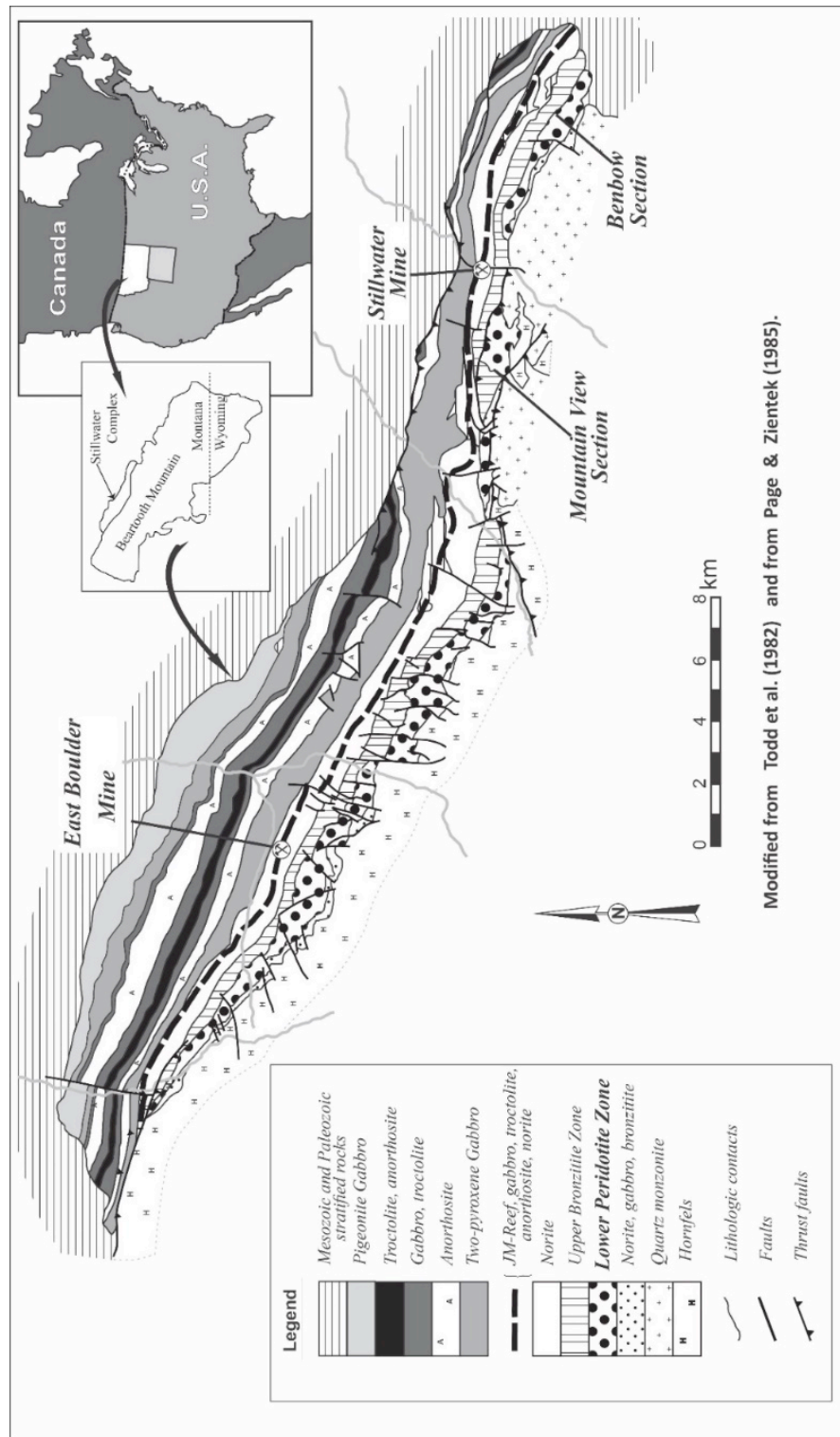
So far, only one study has reported Os isotopic compositions on single PGM grains from chromitites from a layered intrusion (the Bushveld Complex, South Africa; Hart and Kinloch, 1989). Recently, it has become possible to determine *in situ* Os isotopic composition on laurites by laser ablation multi-collector induced coupled plasma mass spectroscopy (LA-MC-ICP-MS, Pearson *et al.*, 2002; Griffin *et al.*, 2002; González-Jiménez *et al.*, 2014). Due to their very low Re content and thus the reduction in the errors arising from Re corrections on Os isotopes, laurites are ideal candidates for Os isotopic composition measurement. We have therefore carried out *in situ* analysis of Os isotopic composition on individual laurites from each of the available chromitites from the Stillwater Complex. We found that Os isotopic signature of laurites varied from grain to grain even on the thin section scale. A similar observation has been made in chromitites from ophiolites by González-Jiménez *et al.* (2012) as they observed Os isotopes variation at the single grain scale and at sulfide aggregate scale. Our observation from layered intrusion chromitites raises a number of questions: Did the laurites formed from different magmas? Does the variation in signatures indicate different degrees of post cumulus re-equilibration of laurites? What is the relevance and the meaning of a whole rock Os isotopic analysis in a chromitite?

### 4.3. GEOLOGICAL SETTING

#### 4.3.1. GEOLOGY OF THE STILLWATER COMPLEX

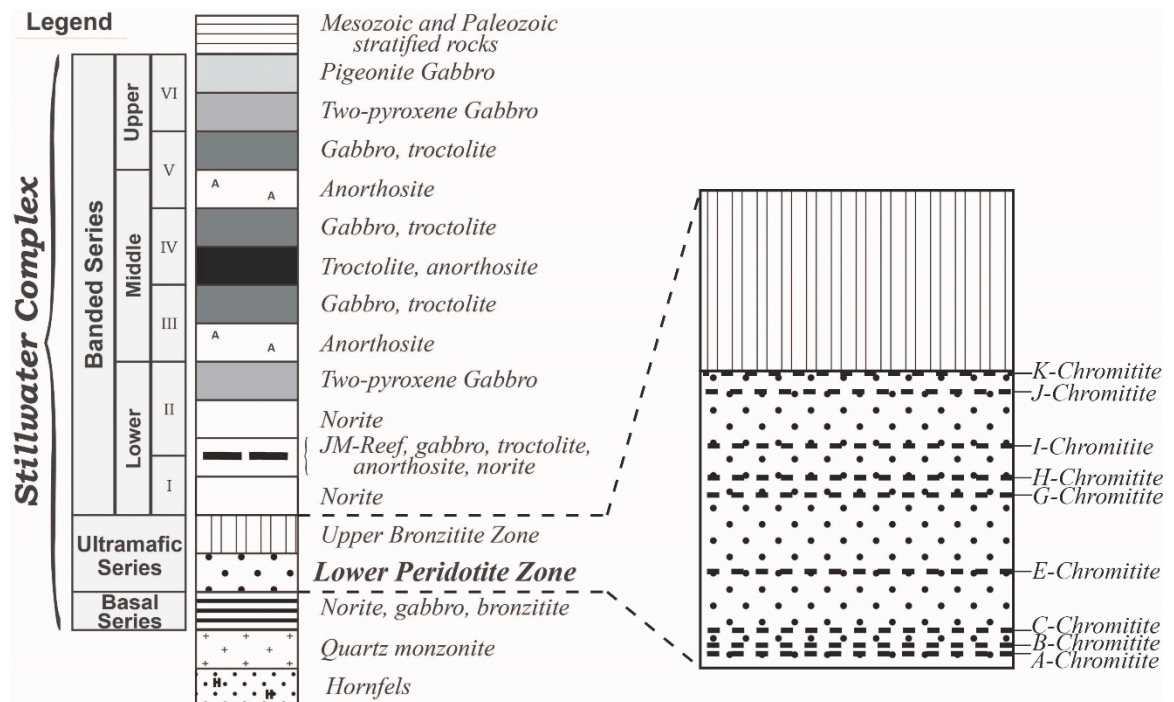
The Stillwater Complex is situated on the northern edge of the Beartooth Mountains, Montana, United States (Fig. 4.1). The Beartooth Mountains is one of the major exposed sections of the Archean Wyoming Craton which is composed of 2730 Ma to 2790 Ma granitic rocks intruded into metasedimentary rocks (Wooden *et al.*, 1991).

The Laramide deformation and erosion exposed a 6 km-thick section of the Stillwater Complex (McCallum, 1996). Due to the erosion of the upper part of the intrusion, the true size and shape of the complex remain unknown. The exposed part covers an area of 180 km<sup>2</sup> with a maximum length of 42 km and stratigraphic thickness of 5-6 km (McCallum, 1996). An internal isochron determined for a gabbro from the Stillwater Complex by the Sm-Nd method yields a precise age of  $2701 \pm 8$  Ma (DePaolo and Wasserburg, 1979). Premo (1990) determined a U-Pb zircon-baddeleyite age of  $2705 \pm 4$  Ma for dike and sills associated with the Lower Banded Series. More recently Wall *et al.* (2010) estimated the age of the intrusion at  $2709 \pm 1$  Ma (U/Pb geochronology on zircon and baddeleyite). Lower greenschist facies metamorphism has been recorded at *ca* 1 600 – 1 800 Ma (Page, 1977).



*Figure 4.1: Geological map of the Stillwater Complex (Montana, United States), modified from Todd et al. (1992) and from Page and Zientek (1985).*

The complex is composed of a sequence of mafic and ultramafic cumulates (Figs. 4.1 and 4.2). Based on the mineralogy of the cumulus and intercumulus phase, three major stratigraphic series can be distinguished: 1) the Basal Series, dominantly composed of norite; 2) the Ultramafic Series composed of cycles of harzburgite, including chromitite, and bronzitite; and 3) the Banded Series dominated by norite, gabbro, anorthosite, troctolite and olivine gabbro (Zientek *et al.*, 1985; McCallum, 1996). The Ultramafic Series are subdivided into a lower Peridotite Zone and an upper Bronzitite Zone (Fig. 4.2).



*Figure 4.2. Stratigraphy of the Ultramafic Series. Modified from McCallum (1996).*

#### 4.3.2. CHROMITITES

The chromitites, which are found in the Peridotite Zone, are labelled A to K from the lowermost to the uppermost layers (Jackson, 1970). Each chromitite may have sub-

layers, which are labelled numerically from the base upwards (G1, G2, etc...). The chromitites vary in thickness from a few cm to more than 3 m. Detailed descriptions of the layers and their distribution can be found in Cooper (1997). These chromitites contained fresh and fracture-free chromite showing no evidence of metamorphic alteration. Moreover, Barnes (2000) demonstrates that chromite compositions are not affected by low greenschist facies metamorphism.

#### 4.3.3. LAURITES

The first observation of laurite in the Stillwater Complex was made by Page (1971), who described laurites as inclusion mainly in chromite with a few examples in olivine in G and H chromitites. Talkington and Lipin (1986) studied the A, C, E, G, J and K-Chromitite and described laurites present as inclusion in chromite and suggested that early crystallized laurites were included in chromites after their crystallization. More recently, Barnes *et al.* (2016) and Prichard *et al.* (accepted) described laurites from all the chromitites. Ninety-five percent of the 150 laurites observed by Barnes *et al.* (2016) and Prichard *et al.* (accepted) occurred as inclusion in chromite and range, in average, from 1 to 5  $\mu\text{m}$ . Three types of inclusions were observed: 1) individual laurites, 2) laurites associated with both silicates and/or rutile and 3) laurites associated with BMS and other PGM (Barnes *et al.*, 2016).

#### 4.4. METHODOLOGY

The samples used in this study were collected as part of a larger study on the Stillwater Complex. Details on the whole rock compositions and sample localities are

presented in Barnes *et al.* (2016). The details of the laurite morphology and analyzes are presented in Prichard *et al.* (accepted). The samples were collected from two traverses in the Mountain View and Benbow areas and one sample came from a core (CORE E67). Thirty polished thin sections covering all 9 chromitites were available for the isotopic study. The laurites in these samples have been characterized and analyzed using a Veeco FEI/Philips XL30 field emission gun environmental scanning electron microscope fitted with an Oxford Instruments Inca Energy-Dispersive X-ray (EDX) analysis system at Cardiff University. Operating conditions for analyzes were 20 kV, with a specimen current of ~1 nA, a working distance of 25 mm and a counting time of 50 s. A pure cobalt reference standard was regularly and frequently analyzed, in order to check for any drift in the analytical conditions. A comprehensive set of standards, including Fe, Co, Ni, Rh, Ru, Os, Ir, Pt, and Sb all 99.99% pure or better, S in FeS<sub>2</sub> and As in InAs, were used to calibrate the EDX analyzer. These were obtained from MicroAnalysis Consultants Ltd. (St-Ives, Cambridgeshire). Images were obtained using a four-quadrant backscattered detector operating at 20 kV, a beam current of ~500 nA, and a working distance of 13 mm.

The Os isotopes of these laurites were determined by *in situ* analysis at CCFS/GEMOC, Sydney, Australia, using analytical procedure described by Pearson *et al.* (2002) and Griffin *et al.* (2002). A New Wave/Merchantec UP 213 laser microprobe with a modified ablation cell was coupled with a Nu-Plasma Multicollector ICP-MS. During the analysis all ion beams were collected in Faraday cups. The laser was fired at a frequency of 4 Hz with energies of 1-2 mJ/pulse and a spot size of 15 µm. During ablation run, a standard osmiridium grain with  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.1246$  was analyzed between samples to monitor and correct any drift in the Faraday cup. These variations were around 0.01% over

a day's analytical session. The isobaric interference of  $^{187}\text{Re}$  on  $^{187}\text{Os}$  was corrected by measuring the  $^{185}\text{Re}$  peak and using  $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re} = 1.6739$  (Gramlich *et al.*, 1973). Analyzed grains have  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$  much less than 0.5, thus isobaric interference could be precisely corrected (Nowell *et al.*, 2008). The data were obtained by using the Nu-Plasma time-resolved software, allowing the selection of the most stable intervals of the signal for integration. Under ablation conditions described, the duration of laurite ablation was in average 8 s with signal intensity of Os  $\sim 0.2\text{V}$  giving an internal error for  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  of  $1.8\text{E-}3$  (2SE). Considering the small size of the analyzed laurite, data where grain size correlates with Os signal were deleted (of 140 analysis of laurite only 54 were retained, Table 1). Several tests were carried out to ensure the low contents in Os and Re of the host chromite. These tests show that no Os or Re were detected during ablation of the host chromite. Initial  $\gamma\text{Os}$  has been calculated at 2700 Ma, the estimated age of the Stillwater Complex formation, based on ECR (Enstatite Chondrite Reservoir;  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{act}} = 0.12815$ ;  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os} = 0.42078$ ; Walker *et al.*, 2002 ).

#### 4.5. RESULTS

The analyzed laurite grains are totally enclosed in unaltered, fracture-free chromites and are euhedral to round in shape. The analyzed laurite grain size range between ca.  $3\ \mu\text{m}^2$  and  $162\ \mu\text{m}^2$  (Table 4.1). An image of each grain was made using backscatter electron spectroscopy before it was ablated. There was no sign of compositional zoning (supplementary data) in the grains. Examples of the grains are shown in Figure 4.3 a, b, c and photos of each grain analyzed are shown in the supplementary data. Ruthenium, Os, Ir and Rh concentrations in laurites range respectively from 45.13 wt. % to 51.85 wt. %, from

4.28 wt. % to 10.26 wt. %, from 3.06 wt. % to 5.85 wt. % and from <0.8 wt. % to 2.92 wt. % (Table 1). The compositional range is very restricted when compared to laurites from ophiolites and SCLM (Subcontinental Lithospheric Mantle) and is similar to those of laurites found in other layered intrusions (Fig. 4.4).

*Table 4.1.: Size, assemblage, IPGE content and Re-Os isotopic composition of laurites from Stillwater Complex*

Sample	Size ( $\mu\text{m}^2$ )	Assemblage	Ru %	Rh %	Os %	Ir %	Ru#	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	2SE	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	2SE	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_i$	$\gamma$ Os
<i>A-Chromitite</i>													
ST007A-lrtG	7,54	Laurite	46,70	-	9,91	3,30	86,93	0,1156	0,0030	0,0000	0,0060	0,1156	6,17
ST007A-lrtIA	10,20	Laurite	49,46	-	7,44	4,18	88,92	0,1114	0,0017	0,0012	0,0018	0,1113	2,28
<i>B-Chromitite</i>													
ST010B1-lrtD	44,20	Laurite + Rut + sil	46,67	-	10,21	4,28	85,84	0,1161	0,0007	0,0008	0,0011	0,1161	6,63
ST010B1-lrtI	4,05	Laurite + NiS + Pent + IrS	-	-	-	-	-	0,1203	0,0024	0,0000	0,0046	0,1203	10,49
ST010B2-lrtFA	45,60	Laurite	46,73	-	10,26	5,31	84,98	0,1163	0,0009	0,0001	0,0009	0,1163	6,80
ST010B2-lrtFC	12,04	Laurite + NiS + Pent	46,48	-	9,81	4,04	86,34	0,1181	0,0005	0,0000	0,0002	0,1181	8,51
ST010B2-lrtH	12,60	Laurite	47,12	-	8,93	4,16	87,15	0,1136	0,0012	0,0000	0,0046	0,1136	4,38
ST010B2-lrtLB	13,25	Laurite + NiS + NiPdS + Sil	-	-	-	-	-	0,1183	0,0015	0,0019	0,0006	0,1182	8,57
ST010B2-lrtM	3,23	Laurite + Sil + Rut	-	-	-	-	-	0,1154	0,0024	0,0000	0,0064	0,1154	5,97
ST010B3a-lrtB	16,96	Laurite	48,88	-	8,40	3,52	-	0,1153	0,0026	0,0018	0,0018	0,1152	5,81
ST010B3a-lrtE	10,00	Laurite	-	-	-	-	-	0,1157	0,0030	0,0001	0,0026	0,1157	6,25
ST010B3a-lrtH	14,44	Laurite	48,12	-	8,91	5,63	86,19	0,1122	0,0028	0,0077	0,0040	0,1119	2,78
ST010B4-lrtA	8,12	Laurite	-	-	-	-	-	0,1178	0,0016	0,0014	0,0030	0,1177	8,14
ST010B4-lrtE	22,78	Laurite + PtPd	47,25	-	9,37	5,13	86,00	0,1165	0,0016	0,0003	0,0008	0,1165	6,97
<i>C-Chromitite</i>													
ST009C1-lrtF	3,60	Laurite + Pent	46,98	-	9,33	3,76	87,11	0,1167	0,0032	0,0003	0,0036	0,1167	7,18
<i>E-Chromitite</i>													
CoreE167-lrtA	28,14	Laurite + Pt phase + Mil + Cpy	48,65	1,49	9,11	4,66	86,94	0,1174	0,0007	0,0000	0,0005	0,1174	7,84
ST005E2-lrtC	26,00	Laurite	-	-	6,84	-	87,82	0,1165	0,0012	0,0012	0,0012	0,1165	7,00
<i>G-Chromitite (Mountain View)</i>													
ST011G1-lrtB	33,28	Laurite	48,81	-	5,64	5,50	89,23	0,1169	0,0007	0,0000	0,0011	0,1169	7,39
ST011G1-lrtE	17,20	Laurite + Sil	49,69	-	5,43	5,09	89,93	0,1124	0,0020	0,0027	0,0026	0,1123	3,13
ST011G1-lrtI	20,70	Laurite	48,92	-	5,91	5,77	88,79	0,1191	0,0032	0,0000	0,0028	0,1191	9,43
ST011G2-lrtI	29,16	Laurite	51,85	1,87	4,28	3,15	92,95	0,1094	0,0019	0,0029	0,0022	0,1093	0,36
ST011G2-lrtJ	19,61	Laurite + Cpy	50,73	-	5,23	3,98	91,23	0,1107	0,0034	0,0027	0,0026	0,1106	1,60
ST011G3-lrtB	11,20	Laurite + Sil	50,21	-	6,32	3,23	90,83	0,1172	0,0022	0,0005	0,0022	0,1172	7,64
ST011G3-lrtC	23,32	Laurite + Pen + Sil + Cpy	51,27	-	5,02	3,97	91,50	0,1125	0,0015	0,0012	0,0026	0,1125	3,30



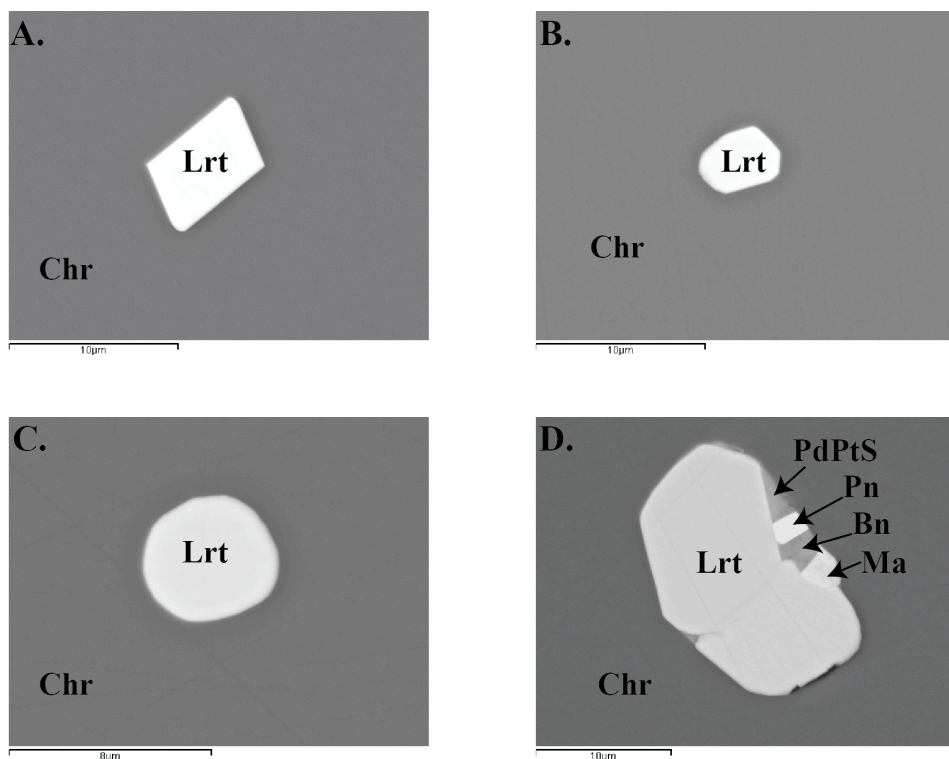
Table 4.1 (Continue)

<i>(Benbow Area)</i>													
ST004G2-lrtD	4,60	Laurite	-	-	-	-	-	0,1137	0,0034	0,0018	0,0092	0,1136	4,34
ST004G2-lrtEB	21,93	Laurite + Sil	51,02	-	4,74	4,34	91,39	0,1170	0,0018	0,0000	0,0018	0,1170	7,52
ST004G2-lrtF	30,08	Laurite	50,79	-	5,13	4,06	91,26	0,1126	0,0018	0,0009	0,0022	0,1126	3,42
ST004G3-lrtC	49,50	Laurite	50,72	-	6,01	4,13	90,42	0,1165	0,0011	0,0000	0,0011	0,1165	6,98
ST004G3-lrtEB	21,07	Laurite + Sil	50,99	-	5,90	4,00	90,67	0,1071	0,0012	0,0059	0,0030	0,1069	-1,82
ST004G3-lrtG	20,58	Laurite	51,17	-	5,46	3,90	91,17	0,1143	0,0018	0,0000	0,0020	0,1143	4,98
<i>G'-Chromitite</i>													
ST012G-lrtC	17,94	Laurite + Sil	51,04	-	5,60	4,84	90,23	0,1139	0,0032	0,0000	0,0026	0,1139	4,60
ST012G-lrtF	24,44	Laurite + Sil	51,17	-	5,22	4,53	90,84	0,1133	0,0012	0,0021	0,0009	0,1132	3,97
<i>H-Chromitite</i>													
ST013H1-lrtC	23,00	Laurite	48,24	-	8,59	5,14	86,89	0,1106	0,0006	0,0002	0,0004	0,1105	1,54
ST013H1-lrtG	26,88	Laurite	47,58	-	8,44	5,14	86,86	0,1103	0,0007	0,0000	0,0011	0,1103	1,30
ST013H2-lrtC	5,98	Laurite	-	-	-	-	-	0,1107	0,0030	0,0012	0,0028	0,1107	1,66
ST013H2-lrtE	3,04	Laurite	-	-	-	-	-	0,1111	0,0012	0,0000	0,0011	0,1111	2,08
ST003H-lrtBA	21,16	Laurite	48,37	-	9,01	4,34	87,22	0,1097	0,0016	0,0041	0,0038	0,1095	0,56
ST003H-lrtBB	18,80	Laurite	50,43	-	7,24	4,12	89,33	0,1112	0,0018	0,0009	0,0020	0,1112	2,12
ST003H-lrtD	27,09	Laurite	48,06	-	9,07	5,08	86,49	0,1088	0,0017	0,0033	0,0024	0,1086	-0,22
ST003H-lrtE	16,40	Laurite	46,90	-	9,87	4,00	86,42	0,1091	0,0014	0,0007	0,0014	0,1091	0,19
<i>I-Chromitite</i>													
ST014I-lrtB	16,40	Laurite + Bo	49,93	-	6,93	3,06	90,40	0,1106	0,0014	0,0034	0,0032	0,1104	1,42
ST014I-lrtC	26,50	Laurite + Sil	49,69	-	6,27	4,71	89,52	0,1148	0,0019	0,0000	0,0017	0,1148	5,45
ST014I-lrtD	8,33	Laurite + Pent + Cpy						0,1116	0,0028	0,0002	0,0022	0,1115	2,46
ST014I-lrtE	48,10	Laurite	48,43	1,47	6,26	4,32	89,63	0,1161	0,0020	0,0000	0,0015	0,1161	6,65
<i>J-Chromitite</i>													
ST001J1-lrtA	34,65	Laurite	47,49	-	10,17	4,86	85,62	0,1114	0,0011	0,0008	0,0012	0,1114	2,33
ST001J1-lrtC	45,20	Laurite	48,50	-	8,07	4,70	87,75	0,1107	0,0024	0,0007	0,0014	0,1107	1,69
ST001J2-lrtB	28,62	Laurite	45,13	-	5,69	3,68	90,09	0,1126	0,0012	0,0001	0,0009	0,1126	3,39
ST001Ba-lrtF	30,80	Laurite	48,14	-	8,50	5,85	86,36	0,1134	0,0013	0,0002	0,0012	0,1134	4,15
ST001Bb-lrtD	12,92	Laurite	48,15	-	8,44	4,84	87,24	0,1131	0,0034	0,0021	0,0024	0,1130	3,84
<i>K-Chromitite</i>													
ST002K1-lrtA	15,68	Laurite	46,84	-	7,55	5,38	87,24	0,1132	0,0024	0,0000	0,0028	0,1132	3,97
ST002K1-lrtC	162,00	Laurite + NiFeCuRhPtS + Bo + Pent + PtPdS	48,15	0,84	8,09	4,15	88,11	0,1132	0,0004	0,0004	0,0004	0,1132	3,96
ST002K1-lrtD	18,91	Laurite + PtS vein	46,02	2,46	7,40	5,16	87,37	0,1137	0,0016	0,0000	0,0017	0,1137	4,44
ST002K1-lrtE	26,00	Laurite + Bo rim	46,21	2,92	7,89	5,19	86,96	0,1143	0,0013	0,0000	0,0010	0,1143	4,97
ST002K2-lrtE	20,24	Laurite + PtRhCuS + NiFeCuRhS	47,95	2,20	7,04	3,74	89,34	0,1168	0,0024	0,0000	0,0028	0,1168	7,33

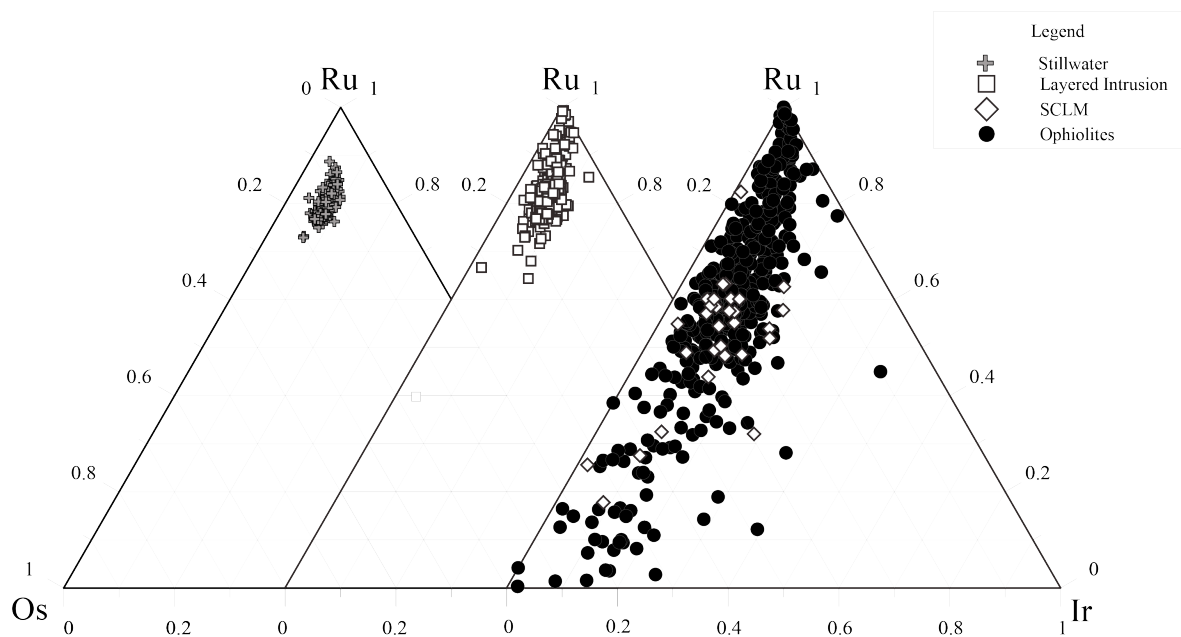
Ru# = 100 \* Ru/(Ru+Ir+Os)

γ Os are calculated with T= 2700 Ma , based on ECR : 187Os/188Os act = 0,12815; 187Re/188Os = 0,42078; Walker et al., 2002

Rut = Rutile, Sil = Silicates, Mil = Milerite, Pn = Pentlandite, Cpy = Chalcopyrite, Bo = Bornite, - = not available



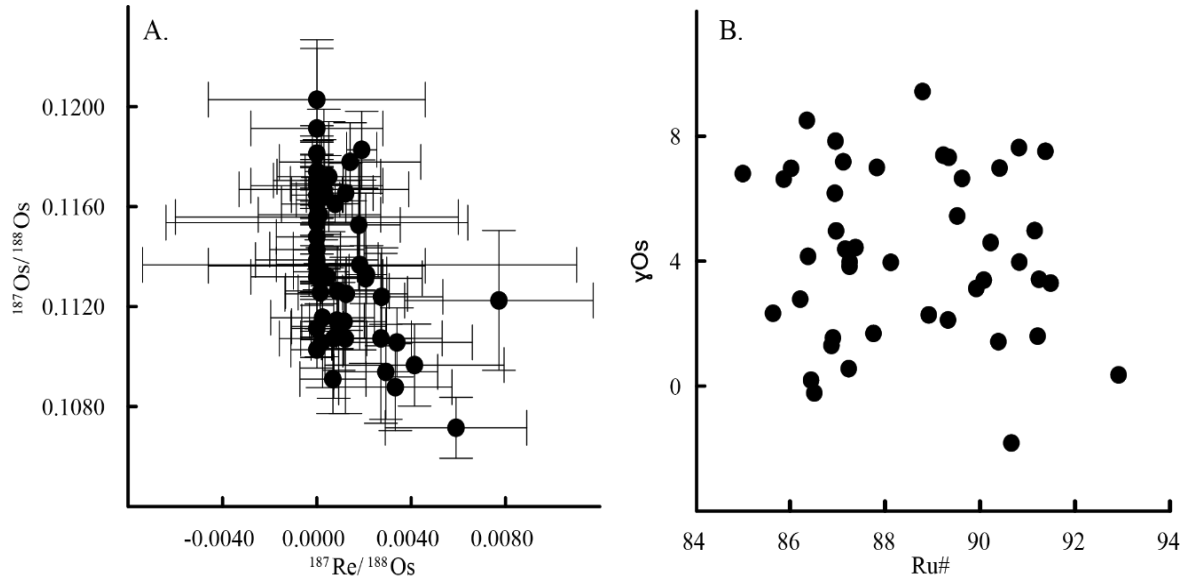
**Figure 4.3:** *Laurite hosted by chromite from Stillwater Complex. A) Euhedral laurite from H chromitite. B) Pseudo-rounded laurite from B chromitite. C) Rounded laurite from A chromitite. D) laurite +sulfide from K chromitite. PdPtS = Pd-Pt-S; Pn = Pentlandite, Bn = Bornite and Ma = Malanite.*



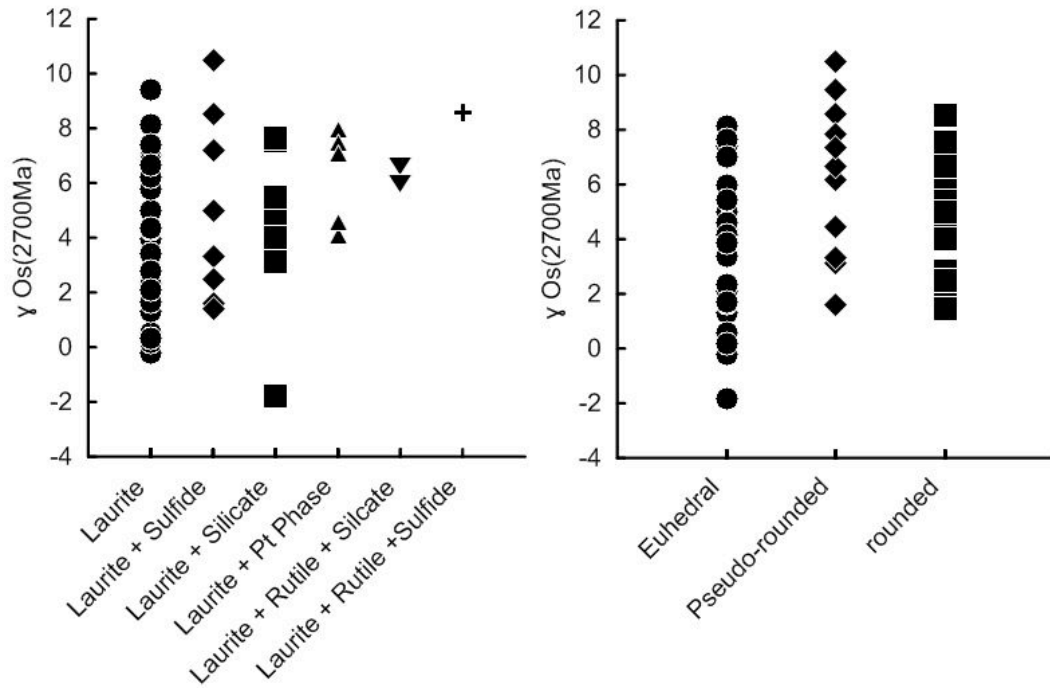
**Figure 4.4.:** *Ternary diagram of IPGE composition from ophiolites, from SCLM (= Subcontinental Lithospheric Mantle) and from layered intrusion laurite. Data for*

*ophiolites laurites are from: Ahmed (2007), Ahmed and Arai (2003), Augé (1985, 1988), Augé et al. (1998), Augé and Maurizot (1995), Bacuta et al. (1990), Burgath and Mohr (1986), Constantinides et al. (1980), Corrivaux (1989), Corrivaux and Laflamme (1990), Distler et al. (2008), El Ghorfi et al. (2008), Ferrario and Garuti (1990), Garuti and Zaccarini (1997), Garuti et al. (1999a, b), Gervilla et al. (2005), Grieco et al. (2007), Gonzalez-Jimenez et al. (2009), Kapsiotis et al. (2009), Legendre and Augé (1986), Malitch (2004), Malitch et al. (2001, 2003 a, b), Melcher et al. (1997), Prichard et al. (1981, 1986, 2008a, b), Proenza et al. (2008), Stockman and Hlava (1984), Tarkian and Prichard (1987), Tarkian et al. (1991, 1992), Thalhammer et al. (1990), Tsoupas and Economou-Eliopoulos (2008), Uysal (2008), Uysal et al. (2005, 2007 a, b, 2009), Zaccarini et al. (2004, 2005, 2008), Yang and Seccombe (1993), data for SCLM are from Ferrario and Garuti (1990) and Torres-Ruiz et al. (1996), data for layered intrusion are from Maier et al. (1999), Ohnenstetter et al. (1986), Talkington et al. (1983) and Zaccarini et al. (2002).*

The  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$  of the laurites obtained by LA-MC-ICP-MS are very low (from 0 to 0.0077) which leads the correction for the *in situ*  $^{187}\text{Re}$  decay to be negligible.  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  of laurite grains range from 0.1071 to 0.1203 with an average of  $0.1138 \pm 0.0028$  (2SE N=54) corresponding to  $\gamma\text{Os}_{(2700\text{Ma})}$  between - 1.8 to + 10.5. These data do not form a correlation in a Re-Os isochron diagram (Figure 4.5.A.). Moreover, isotopic ratio does not seem to be correlated with either the laurite composition (Figure 4.5. B), the sulfide assemblage or the shape of laurite grains (Figure 4.6). These observations imply that the variations of Os isotopic composition are not due to the magma differentiation, neither by the presence of BMS or silicate associated with laurite inclusions.



*Figure 4.5.: Variation of Os isotopic composition from laurites. A) Isochron diagram  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  vs  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ . B) Os isotopic composition vs laurite composition ( $\text{Ru}\# = \text{Ru}/[\text{Ru}+\text{Os}+\text{Ir}]*100$ ).*

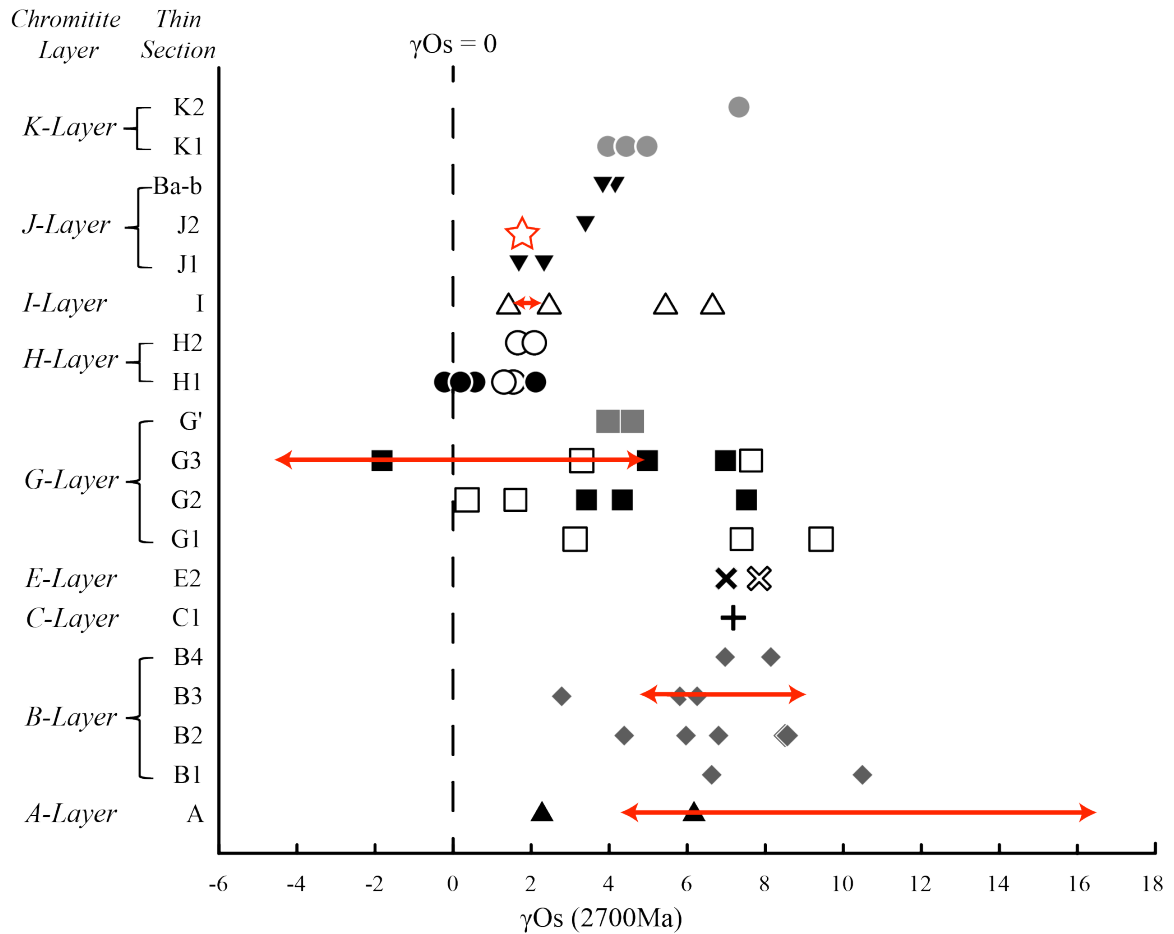


*Figure 4.6.  $\gamma\text{Os}$  variation relative to their assemblage and their shape. Note that there is no correlation between  $\gamma\text{Os}$  and the sulfide assemblage or  $\gamma\text{Os}$  and the shape of the laurite grains.*

Horan *et al.* (2001) summarized the data from chromite separates obtained from the chromitites from the Stillwater Complex. They found that  $\gamma\text{Os}$  ranged from + 1.7 to + 16.2 (Fig. 4.7). The least radiogenic  $\gamma\text{Os}$  was reported by Lambert *et al.* (1994) for the G-Chromitite ( $\gamma\text{Os} = - 4.6$ ). Our study includes more chromitite but the range in  $\gamma\text{Os}$  for laurites is similar ( $\gamma\text{Os} = - 1.8$  to + 10.5, Table 4.1, Fig. 4.7). For the B, G, I and J-Chromitites, for which chromite separates and laurite data are available, the chromite separate  $\gamma\text{Os}$  fall within the range of laurite  $\gamma\text{Os}$ , but the laurite  $\gamma\text{Os}$  tend to cover a larger range. The most extreme example is observed for the G chromitite where  $\gamma\text{Os}$  for laurites range from - 1.8 to + 9.4 and the chromite separates  $\gamma\text{Os}$  range from - 4.6 to + 4.9 (Fig. 4.7). In contrast, chromite separates  $\gamma\text{Os}$  from the A-Chromitite cover a larger range ( $\gamma\text{Os} = + 4.3$  to + 16.2) than those from laurites ( $\gamma\text{Os} = + 2.2$  to + 6.2). The A-Chromitite contained more BMS without laurite than the other chromitites (Prichard *et al.*, accepted) thus the difference between the chromite separates and laurite values for A-Chromitite may reflect the abundance of BMS in whole rock samples.

Horan *et al.* (2001) suggested that the chromite separates  $\gamma\text{Os}$  in the chromitites decreases with stratigraphic height in the intrusion. However,  $\gamma\text{Os}$  for the laurites from the A to G-Chromitite do not appear to vary systematically with stratigraphic height (Fig. 4.7). The  $\gamma\text{Os}$  cover the range - 1.8 to + 10.5 with most values within the + 2 to + 8 range. From the H to K-Chromitites there is a weak trend to increased values upward the section from the low values observed in the H-Chromitite ( $\gamma\text{Os} = - 0.2$  to +2.1) to higher values in the K-Chromitite ( $\gamma\text{Os} = + 4.0$  to + 7.3). In the chromitites where samples were available from both the Benbow and Mountain View traverses (the G and H-Chromitites), the laurites  $\gamma\text{Os}$  cover similar ranges and it does not appear to vary along strike (solid versus open symbols

on Fig. 7). Laurites from the same thin section gave a wide range in  $\gamma_{Os}$  values, the most extreme being for laurites from the G3-Chromitite sample which range from - 1.8 to + 6.9.



*Figure 4.7.:  $\gamma_{Os}$  variation of laurite inclusions with stratigraphy and within each thin section (Open symbol are from Mountain View Area and closed symbol from Benbow Area). The red array and star are previously published  $\gamma_{Os}$  determined on whole rock and on chromite separates (from Marcantonio et al., 1993; Lambert et al., 1994 and Horan et al., 2001)*

## 4.6. DISCUSSION

### 4.6.1. PREVIOUS STUDIES USING IN SITU Os

This study is the first one using *in situ*  $\gamma$ Os on laurites from a layered intrusion. The *in situ* technique was previously applied to laurites from SCLM and ophiolites. A review of these studies is made below.

The first *in situ* Os isotope analysis of PGM hosted by chromite in an ophiolite complexes were carried out by Ahmed *et al.* (2006) on polished section using an ion microprobe. They measured Os isotopic compositions on Os-rich PGM in podiform chromitite from the Proterozoic Eastern Desert ophiolite (Egypt) and the Phanerozoic Oman ophiolite. These authors proposed that the heterogeneous Os ratios from the Egyptian ophiolite are due to a mixing of a recycled, subduction-related component and sub-chondritic depleted upper mantle. They concluded that Os isotopes ratios observed in laurite included in chromite from the Oman Ophiolite chromitite reflect variable degrees of old crustal material assimilated into parental magma.

Marchesi *et al.* (2011) and González-Jiménez *et al.* (2012) considered *in situ* Os isotope ratios in PGM and BMS, single grains as well as aggregates, included in chromite from Late Cretaceous Caridad ophiolite (Eastern Cuba). The Os isotopic compositions observed are sub-chondritic to chondritic and are distinctly different at sulfide grain scale compared to the sulfide aggregate scale. Similar heterogeneities are observed in chemically and isotopically zoned sulfide grains. They proposed that individual pulses of isotopically

and chemically different melts coexisting in space and/or time in the mantle could explain the isotopic heterogeneities. Therefore, the Os isotopic composition of each laurite represents a mixing between different pulses of melt. They conclude that the heterogeneous sub-chondritic to chondritic  $\gamma$ Os observed at thin section scale originated from a variably depleted mantle-derived source.

In addition, González-Jiménez *et al.* (2013) determined *in situ*  $\gamma$ Os on laurite from Proterozoic SCLM-derived chromitite (Ojen Peridotite, southern Spain,) and observed similar isotopic heterogeneities as for the ophiolitic laurite inclusions. Their conclusions are similar to those obtained from previous studies on ophiolite complexes, except they suggest that the SCLM underwent several episodes of melting and metasomatism.

#### 4.6.2. COMPARISON WITH Os ISOTOPES FROM OTHER CHROMITITES

We are aware of only two studies on Os isotopic ratio measurement on I-PGM (I-PGM = I-PGE Minerals) separate from layered intrusion (Merensky Reef, Bushveld Complex, South Africa; Hart and Kinloch, 1989 and Ujaragssuit nunât, SW Greenland, Coggon *et al.*, 2015).

Hart and Kinloch (1989), used heavy minerals separates where laurite was the principal Os bearing phase, two erlichmanite were also analyzed for Re-Os isotopic composition. The Os isotopic composition were determined in individual grains by ion microprobe. The  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  were highly variable, ranging from 1.41 to 1.51 ( $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  between 0.1700 and 0.1816, recalculated by Schoenberg *et al.*, 1999) excluding the two

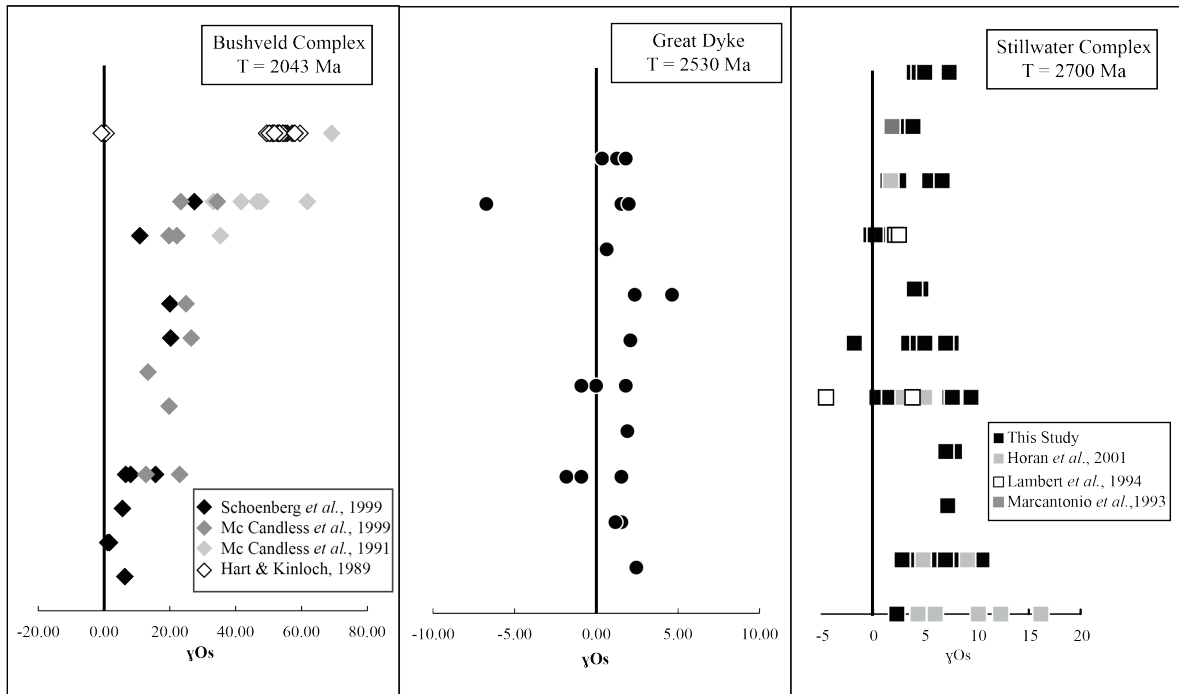


erlichmanites which both show significantly lower ratio ( $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,938$  and  $0.952$ , Hart and Kinloch, 1989, corresponding to  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.1128$  and  $0.1148$ , Schoenberg *et al.*, 1999). Schoenberg *et al.* (1999) suggested that a tholeiitic magma contaminated by 10 to 15% of crustal component can account for the supra-chondritic ratio.

A study using Re-Os isotopic data and PGM concentration data for single chromite achieved by single grain dissolution and isotope dilution has been made by Coggon *et al.* (2015) on the Ujaragssuit nunât layered mafic intrusion (SW Greenland). This layered intrusion had a complex history of intense deformation and at least two high grade metamorphism events (up to amphibolite facies). The PGM included in chromites were mostly erlichmanite with few laurites. The single chromite grains show  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  varying from  $0.098432 \pm 0.000491$  to  $0.169675 \pm 0.001254$ . Coggon *et al.* (2015) concluded that these results could be explained by country rock contamination of the original melt from which the Ujaragssuit intrusion crystallized. They also suggest that the Re-Os systematics has been disturbed during the two high grade metamorphism events.

The Os isotopic composition of chromite concentrates from the Bushveld Complex and the Great Dyke have been reported. The presence of laurites enclosed in chromite from chromitites has been documented by Maier *et al.* (1999) and Stribny *et al.* (2000). The chromites from most chromitites contain low Os content ( $\text{Os} < 10$  ppb, Pagé *et al.*, 2012; Pagé and Barnes, 2016) therefore the chromite concentrates should reflect the  $\gamma\text{Os}$  of the laurite inclusions. Schoenberg *et al.* (1999) report that Os isotopic ratios of the chromite concentrates from the Bushveld Complex chromitite vary from close to chondritic ( $\gamma\text{Os} = +1.1$ ) for chromites from the lowermost chromitites to strongly radiogenic ( $\gamma\text{Os} = +27.9$ ) in

the uppermost chromitites. Thus, much higher  $\gamma\text{Os}$  are observed in the Bushveld Complex compared to the Stillwater Complex and there is a stratigraphic control, but it is in the reverse of that proposed by Horan *et al.* (2001) for the Stillwater Complex (Fig. 4.8). Schoenberg *et al.* (1999) also determined the Os isotopes for the interstitial material to the chromites where Os is largely present in the trace sulfides. Os isotopic composition of the interstitial material is similar to that of the chromite concentrates from the same rocks and, even if they are slightly more radiogenic, they cover a similar range compared to the chromite concentrates with  $\gamma\text{Os}$  of + 5.5 to + 32.8.



**Figure 4.8.:** Comparison of  $\gamma\text{Os}$  obtained in chromite concentrates from other layered intrusions with that from the Stillwater Complex.

The Os isotopic compositions of chromite concentrate from the Great Dyke show the narrowest range of  $\gamma\text{Os}$  than observed at the Bushveld complex and the Stillwater Complex ( $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.1106$  to  $0.1126$  corresponding to  $\gamma\text{Os} = 0.8$  to  $2.6$  for  $T = 2560$

Ma; Schoenberg *et al.*, 2003) and are only slightly higher than primitive mantle values. It does not appear to be a correlation between  $\gamma\text{Os}$  and the stratigraphic position. Schoenberg *et al.* (2003) suggested that primitive magma was derived from a convecting mantle (via a mantle plume) and that the magma interacted with subcontinental lithosphere. A limited amount of contamination of the magma by the continental crust was proposed to explain the observed variation of Os isotopic composition from the Great Dyke Complex chromitites.

González-Jiménez *et al.* (2014) reviewed the data for Os isotopes for PGM from chromitites from mantle rocks. For laurites, the vast majority have Os isotopic ratios that are chondritic or sub-chondritic (Fig. 4 of González-Jiménez *et al.*, 2014) However, these authors do not make any conclusion for the processes leading to chromitite formation based on the Re-Os isotopic composition in laurites.

#### 4.6.3. MODELS FOR THE FORMATION OF LAURITE

Several processes have been proposed for the origin of laurites. Any proposed model for the origin of the Stillwater Complex laurites must be able to explain the large variations in  $\gamma\text{Os}$  observed at the thin section scale and the relatively homogeneous major element composition of the laurites. Four models are considered below: i) laurites could represent xenocrysts derived from various mantle sources, ii) laurite co-crystallized with chromite from a variably contaminated magma, iii) laurites may have been affected by late magmatic fluids, or iv) laurites represent the products of Os, Ir, Ru and Rh diffusion from chromite into BMS.

#### 4.6.3.1. LAURITES REPRESENTS VARIOUS MANTLE SOURCE

The laurites might be xenocrysts from the various parts of the mantle that the Stillwater magma passed through. In this model we proposed that laurite formed when BMS were partially dissolved during interaction with mantle melts. This model is based on the work of Peregoedova *et al.* (2006) and Fonseca *et al.* (2012) which suggests that during desulfurization of a BMS, Ru, Os and Ir concentrate in the residual BMS allowing laurite to form.

If we consider that laurites from the Stillwater Complex are xenocrysts from different mantle source (primitive, residual or metasomatized mantle) then, they must have been transported by the magma before being trapped within chromite during their crystallization in a crustal magma chamber. Carlson and Irving (1994) reported  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  ratios for mantle xenoliths from the Wyoming Craton. The peridotite mantle xenoliths have very low  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  ( $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} < 0.13$  corresponding  $\gamma_{\text{Os}} < +1.7$ , T=2700 Ma age of Stillwater Complex formation) showing evidence of a mantellic mantle whereas the websterite and glimmerite xenoliths from the same area have high  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  in the 0.14 to 0.27 range ( $\gamma_{\text{Os}} = +29.04$  to  $+153.9$ ) providing evidence of a metasomatic mantle (Carlson and Irving, 1994). If the Stillwater magma acquired laurite xenocrysts from both types of mantle source and transported them to the Stillwater magma chamber and then chromite that nucleated on these laurite crystals this could explain the range of  $\gamma_{\text{Os}}$  in the laurites.

However, a number of objections can be made to this model. Firstly, the laurite grains are very small and the magma would have been very hot. Thus, one might expect the laurites to have equilibrated with magma during the ascent. On the other hand, Lugué *et al.* (2007), argue that laurites are highly refractory and chemically inert, and because of their high Os content and low Re/Os their  $\gamma_{Os}$  should not be profoundly modified due to the interaction with magma *en route* to the surface. Thus, ascending magma could have entrain laurite xenocrysts at depth from the mantle and subsequently transport them upward without them equilibrating with the transporting magma. Therefore, possibly the lack of equilibration reflected a none uniform  $\gamma_{Os}$  is less of a problem than one would imagine. Secondly, this model does not explain why laurites are concentrated in the chromite layers. If laurites are considered as xenocrysts then they should be equally present in other early crystallizing minerals, in particular olivine but it is not (only one laurite included in olivine has been described by Page, 1971). Thirdly, the vast majority of the laurites we analyzed (52 of 54) have chondritic to supra-chondritic  $\gamma_{Os}$ . This model requires that most of the laurites came from metasomatised mantle which raises the question why the metasomatic mantle was sampled more than normal mantle. Fourthly, and possibly most importantly, the major element compositions of the laurites are extremely restricted and similar to laurites from other layered intrusions, rather than mantle laurites (Fig. 4.4). Finally, if the laurites had formed from different types of mantle under very different conditions then the major element compositions of the laurites should differ reflecting variations in the  $fS_2$  and temperature when they formed (Andrews and Brenan, 2002). To conclude, this model, alone, does not explain the observed chemical and isotopic variations in laurites.

#### 4.6.3.2. LAURITES FORMED FROM VARIABLY CONTAMINATED MAGMA

Since the early 1980's, several authors have suggested, based on the shape of laurite inclusions found in chromite, that such inclusion must have been liquidus phases that were present prior to chromite crystallization (Prichard *et al.*, 1981; Stockman and Hlava, 1984). Then, laurite becomes trapped in the chromite as it crystallizes and grows. This hypothesis has been investigated with experimental work showing that it is possible to crystallize laurite from mafic magmas (Andrews and Brenan, 2002). To explain the close association of chromite and laurite, Finnigan *et al.* (2008) and Brenan *et al.* (2012) proposed that during chromite crystallization and growth,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  ions are preferentially incorporated into chromite resulting in a lower  $f\text{O}_2$  at chromite/melt interface. This process results in the formation of a reduced boundary layer at the chromite/melt interface (Finnigan *et al.*, 2008). Lower  $f\text{O}_2$  leads to lower PGE solubility and PGM will crystallize in this boundary layer and subsequently be included in the growing chromite.

This model has been used by González-Jiménez *et al.* (2014) who reports that some laurites from the mantle are zoned with Ru-rich cores and Os-rich rims (normal zoning), some exhibit reverse zoning and some oscillatory zoning. The changes in Ru and Os concentrations require changes in temperature and/or  $f\text{S}_2$  in a very small space. Gervilla *et al.* (2005) and González-Jiménez *et al.* (2009) suggested a model whereby Ru-Os alloys crystallize on the chromite surface in the reduced boundary layer. If the  $f\text{S}_2$  rises then the alloys will be converted to laurites. Thus, if conditions abruptly change (for example by a new pulse of chemically different magma) the laurite will continue to grow but with a different composition.

If the laurites from the Stillwater Complex formed by co-crystallization with chromite then they will have the isotopic signature of the magma at the moment of their formation. In this model laurites with low  $\gamma\text{Os}$  crystallized together with chromite when the magma was uncontaminated with radiogenic Os, possibly this occurred in a feeder chamber. It is possible to envisage laurite crystallizing from an uncontaminated magma at depth and then transporting the laurite up to the Stillwater magma chamber. Once the magma reached the Stillwater magma chamber it became contaminated with crustal material resulting in the crystallization of laurites with supra-chondritic  $\gamma\text{Os}$ . Chromite could have co-crystallized at this time and incorporated both radiogenic and non-radiogenic Os. The chromite grains with their different laurites would then need to be intimately mixed together to make the chromite layers with laurites showing a wide range of  $\gamma\text{Os}$ .

There is some variation in  $\gamma\text{Os}$  of laurites with the stratigraphy. From layer H to K there is an increase of  $\gamma\text{Os}$  ( $\gamma\text{Os} = \sim 0$  to  $+8$ ). The G layers show a very large range in  $\gamma\text{Os}$  from  $-2$  to  $+8$ . The laurites from layers A to E show a wide variation in  $\gamma\text{Os}$  from  $+2$  to  $+10$ , but there does not appear to be any systematic trend. For layers H to K the variations in  $\gamma\text{Os}$  could be explained by the injection of uncontaminated magma carrying laurites with chondritic  $\gamma\text{Os}$ . Progressive mixing of this magma with the resident contaminated magma resulted in the laurites that crystallized in the chamber becoming more radiogenic. Possibly the wide range in  $\gamma\text{Os}$  in the G layers represent a mixing zone of the new uncontaminated magma with the resident magma. The supra-chondritic  $\gamma\text{Os}$  of layers A to E could be the result of the greater contamination in the lower parts of the section.

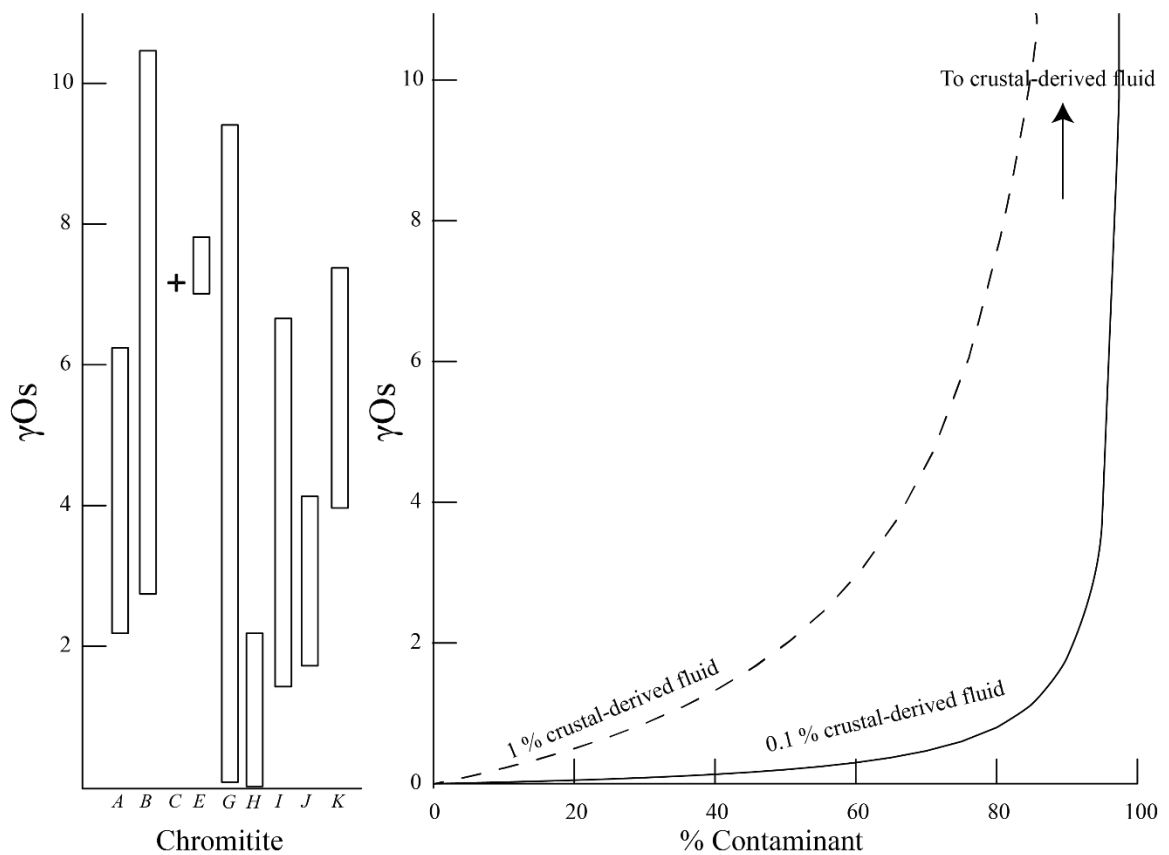
Two problems arise with this model. Firstly, if sub chondritic to chondritic laurites are from an uncontaminated magma and suprachondritic laurites from contaminated magma it is not clear why they have similar major element compositions. Secondly, the mechanism for mixing laurite-bearing chromites from uncontaminated magma with laurite-bearing chromite from contaminated magma on the scale of centimeters is not clear to us.

#### 4.6.3.3. LAURITES HAVE BEEN AFFECTED BY LATE MAGMATIC FLUIDS

A model has been proposed by Boudreau and McCallum (1989) that invokes post-cumulate processes resulting in laurite formation. They suggest that the addition of a late magmatic intercumulus fluids lead to the formation of olivine + chromite by incongruent melting of pyroxenites. Applying this model to the laurite formation from the chromitites suggested that the laurites form and are included in the chromite during this incongruent melting. It is possible that a small amount of base metal sulfide was present prior to melting and that during dissolution of the base metal sulfide the soluble PGE dissolve in the fluid. As the IPGE are relatively insoluble and so remain as various PGM. Ruthenium is the most abundant of the IPGE in chromite and hence the main PGM to form would have been laurite. In order to account for the radiogenic signature of most laurites the late magmatic fluids would have to have brought radiogenic Os into the system. If we consider that a small amount of Os was brought by this late magmatic fluid leading to the modification of laurite composition, this Os had to have been radiogenic in order to explain the supra-chondritic  $\gamma$ Os observed in laurites. Based on a simple calculation in which 0.1 to 1 % of the 0,05 ppb of Os contained by surrounding crust was leached by a late magmatic fluid phase, between 98% and 85% of  $^{187}\text{Os}$  in laurites needs to be derived from these fluids in



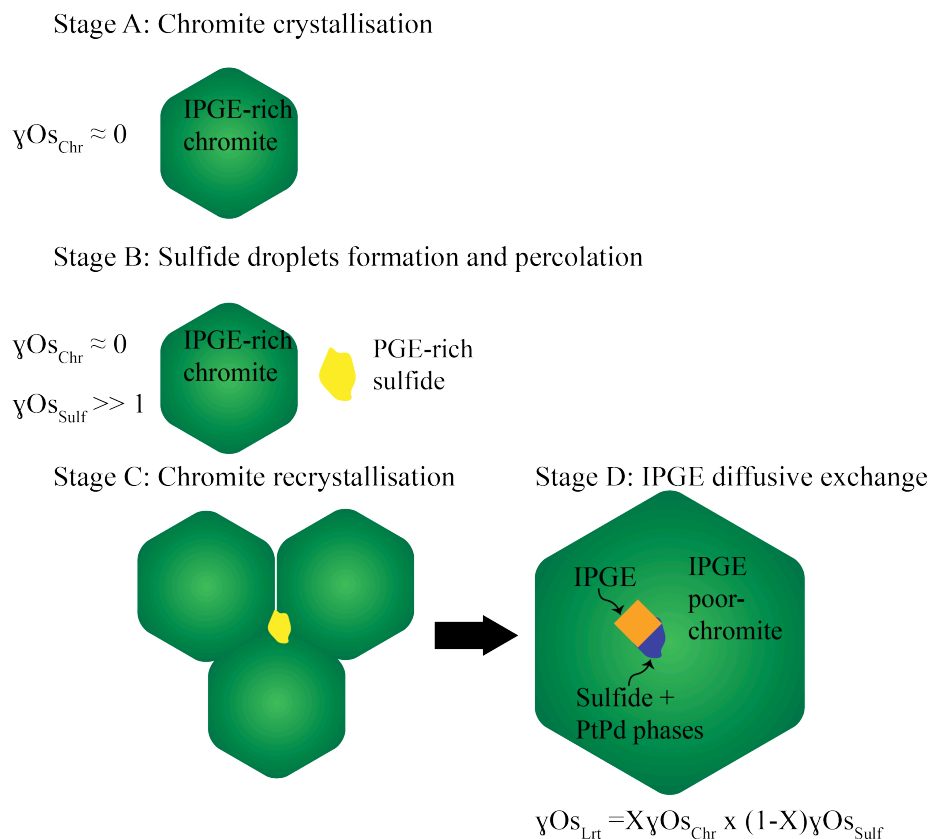
order to explain the supra-chondritic  $\gamma\text{Os}$  observed in the B-Chromitite, which have the most supra-chondritic isotopic composition (Fig. 4.9). However, if radiogenic Os has been added then, a correlation between  $\gamma\text{Os}$  and laurite compositions would be expected and this is not the case (Fig. 4.5.B.). In addition, it has been shown that Os is not very mobile in hydrothermal fluids (Xiong *et al.*, 2000, Becker, 2000). Therefore, modification of laurite isotopic compositions by late magmatic fluid will not be an efficient process.



**Figure 4.9.:** *Modelling of crustal derived fluid contribution in the laurite isotopic composition. The graph on the left represent the variation of laurite  $\gamma\text{Os}$  analyzed during this study. Model parameters used are: crust with 0.05 ppb Os and  $\gamma\text{Os} = +450$  and mantle derived-magma with 0.1 ppb and  $\gamma\text{Os} = 0$*

#### 4.6.3.4. LAURITES RESULTING BY DIFFUSIVE EXCHANGE OF BASE METAL SULFIDE

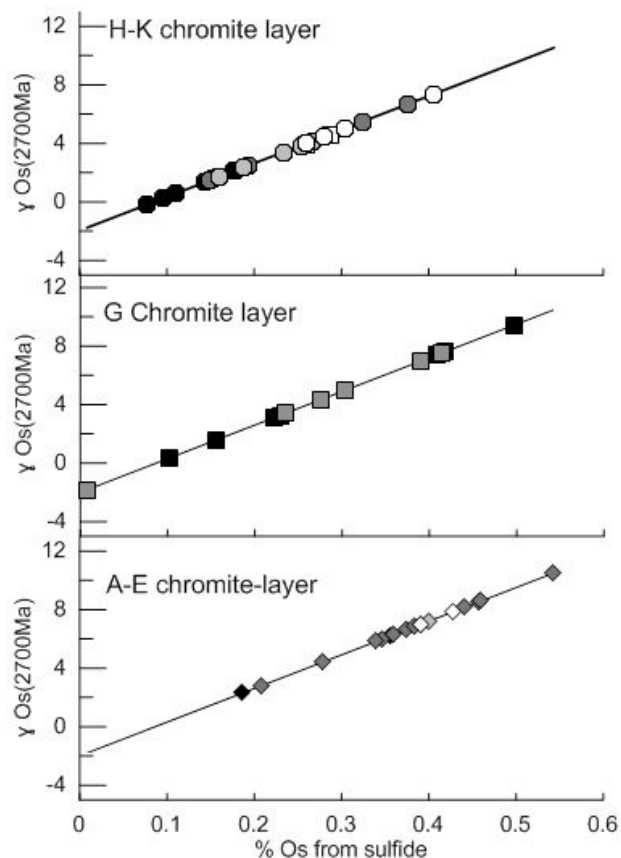
Barnes *et al.* (2016) suggest a model based on the observation that the IPGE + Rh contents of the chromitites of the Stillwater Complex are similar to the IPGE + Rh contents of chromites from plume related magmas (Pagé *et al.*, 2012; Pagé and Barnes, 2016). Moreover, the PGE contents of chromitites from the Stillwater Complex are similar to the PGE contents of the laurites (see fig. 7 of Pagé and Barnes, 2016). They argued that laurite crystallization alone cannot account for the whole rock PGE budget in the chromitites. Experimental work shows that Os, Ir, Ru and Rh can partition into chromite (Brenan *et al.*, 2012; Righter *et al.*, 2004). In addition, observations on natural samples show that chromite phenocrysts from volcanic settings contained Os, Ir, Ru and Rh (Locmelis *et al.*, 2011; Park *et al.*, 2012; Pagé *et al.*, 2012; Pagé and Barnes, 2016). Barnes *et al.* (2016) suggested that during the crystallization of chromite from a sulfide undersaturated magma Os, Ir, Ru and Rh partitioned into chromite (Fig. 4.10, stage A). Later, the magma became sulfide saturated and some of this sulfide liquid percolated down into the cumulate pile and became trapped among the chromite grains (Stage B and C in Fig. 4.10). During cooling, the chromite was sintered and entrapped some small BMS grains. During this high temperature but post cumulus stage, the Os, Ir, Ru and Rh in the chromite diffused into the sulfide grains and Fe ( $\pm$ Ni) from the sulfide diffused into the chromite (Stage D in Fig. 4.10). Ruthenium is the most common PGE in chromite (Pagé and Barnes, 2016) and thus the main PGM that formed from this diffusive exchange process is laurite.



*Figure 4.10: Processes leading to the formation of laurite by diffusive exchange. **Stage A: Chromite crystallization:** at this stage chromites are I PGE enriched. **Stage B: Sulfide droplets formation and percolation:** Formation of sulfide droplet by sulfide saturation leading to percolation of these droplets. **Stage C: Chromite recrystallization:** Recrystallization of chromite and entrapment of BMS droplets. **Stage D: IPGE diffusive exchange:** Laurite is therefore formed by I-PGE diffusion between BMS and chromite and Fe and Ni diffused from sulfide to chromite.*

In this model laurites with sub-chondritic to chondritic  $\gamma\text{Os}$  are formed by a small contribution from BMS and its Os isotopic signature is mainly derived from the chromite, whereas laurite with suprachondritic  $\gamma\text{Os}$  has a larger contribution of Os from BMS. In this model, radiogenic Os from BMS contributed from 0.7% to 54.3% of the Os (Fig. 4.11; modeled using sulfide pod from JM reef with  $\gamma\text{Os} = +21$  and Os content = 2500 ppb, and chromite from G-Chromitite with  $\gamma\text{Os} = -2$  and Os = 20 ppb). Laurites from A to E-Chromitite contain between 18.6 % and 54.3% of the Os coming from BMS contribution,

laurites from the G-Chromitite contain between 0.7 % to 49.7% of the Os coming from BMS contribution and laurites from H to K-Chromitite contain between 7.7 % to 40.5% of Os coming from BMS contribution (Fig. 4.11). Laurites from lower layers are more affected by the BMS contribution which can be explained by a contamination from the country rocks. The contribution from BMS in the H-Chromitite is low and increases up-section. The G-Chromitite has an extremely variable BMS contribution (Fig. 4.11). This model explains both the variation of  $\gamma_{Os}$  at the thin section scale (as both chromite and BMS contribute to the formation of laurites in each layer) and the homogeneous major element composition (as IPGE diffused from chromite and BMS into laurites).



*Figure 4.11.: Modelling of sulfide involvement in laurite isotopic composition. Model parameters used are: sulfide pod from JM reef with  $\gamma_{Os} = 21$  and Os content = 2500 ppb and chromite from G-Chromitite with  $\gamma_{Os} = -2$  and Os = 20 ppb.*

To conclude, we suggest that only one of these models is viable for the formation of laurites from the Stillwater Complex. The laurites are formed by various degrees of diffusive replacement of IPGE between chromite (chondritic) and BMS (supra-chondritic) during the recrystallization of chromite. The variations in  $\gamma\text{Os}$  reflect how much of the Os was derived from the chromite and how much was from the BMS. As no correlation has been observed between the size of the laurites and the isotopic composition there is no effect of the size of the BMS.

#### 4.7. CONCLUDING REMARKS

1) Chromite concentrates from the Stillwater Complex were previously analyzed for  $\gamma\text{Os}$  composition. In the chromitites, Os could be potentially hosted by laurites enclosed in chromite or, more rarely, in BMS (interstitial and enclosed in chromite). The presence of these two potential hosts has led to some difficulties in the interpretation of the  $\gamma\text{Os}$  in chromite concentrates. In order to preclude this problem,  $\gamma\text{Os}$  of laurites enclosed in chromite from the Stillwater Complex were analyzed for *in situ* Os isotopes.

2) The studied laurites are enclosed in unaltered, fracture-free chromites which precludes the influence of any metamorphic or alteration events. They show no sign of zonation which excludes an origin by crystallization from, or equilibration with successive melt batches, a model which was previously invoked for laurites from podiform chromitites. Their IPGE compositions show a very limited compositional range compared to laurites from mantle chromitites and implies different processes leading to their

formation. Moreover, the narrow range in major elements compositions implies that laurites from the Stillwater Complex have formed in similar  $fO_2$ ,  $fS_2$ , and T conditions.

3) The  $\gamma$ Os obtained by *in situ* analyzes of laurites included in chromite from the Stillwater Complex vary between -1.8 to + 10.5. These variations imply at least two end-members, one having a sub-chondritic to chondritic signature and one having a supra-chondritic signature. The (sub)chondritic end-member seems to be mantle-derived, whereas the supra-chondritic end-member implies the involvement of a crustal component. The crustal component could have been introduced i) by contamination in the Stillwater magma chamber, or ii) by IPGE diffusion inherited from BMS after their percolation into the cumulate pile during chromite recrystallization.

4) A significant observation is the huge variation of  $\gamma$ Os observed at the thin section scale (between -1.8 to +6.9 for the G3 thin section). This implies that conclusions based on whole rock  $\gamma$ Os studies do not give information about the source of the parental magma to the chromite.

5) The models proposed for the formation of laurites enclosed in chromites from the chromitites of the Stillwater Complex have to be able to explain, i) their sub-chondritic to supra-chondritic  $\gamma$ Os, ii) their huge variation of  $\gamma$ Os at the thin section scale and iii) their small compositional range in terms of major elements. Within the models invoked, one has been retained: We proposed that laurites are formed by diffusive replacement between chromite and BMS. This model invokes that sub-chondritic to chondritic  $\gamma$ Os reflect the important contribution of chromite to the laurite whereas radiogenic component is inherited

from the former BMS now transformed in laurite. Sulfide will then have percolated as droplet into lower layers before chromite recrystallization. As recrystallization undergo, chromite could entrapped sulfide droplets. Therefore as laurites are formed by diffusive replacement of IPGE between chromite and BMS, they will have sub-chondritic to supra-chondritic  $\gamma$ Os derived from a mixing between chromite-derived Os and BMS-derived Os.

#### 4.8. REFERENCES:

- Ahmed, A. H., 2007. Diversity of platinum-group minerals in podiform chromitites of the late Proterozoic ophiolite, Eastern Desert, Egypt: genetic implications. *Ore Geology Reviews* 32, 1-19.
- Ahmed, A. H., Arai, S., 2003. Platinum-group minerals in podiform chromitites of the Oman ophiolite. *The Canadian Mineralogist* 41, 597-616.
- Ahmed, A. H., Hanghøj, K., Kelemen, P. B., Hart, S. R., Arai, S., 2006. Osmium isotope systematics of the Proterozoic and Phanerozoic ophiolitic chromitites: in situ ion probe analysis of primary Os-rich PGM. *Earth and Planetary Science Letters*, 245, 777-791.
- Andrews, D. R., Brenan, J. M., 2002. The solubility of ruthenium in sulfide liquid: implications for platinum group mineral stability and sulfide melt–silicate melt partitioning. *Chemical Geology* 192, 163-181.
- Augé, T., 1985. Platinum-group-mineral inclusions in ophiolitic chromitite from the Vourinos Complex, Greece. *The Canadian Mineralogist* 23, 163-171.
- Augé, T., 1988. Platinum-group minerals in the Tiebaghi and Vourinos ophiolitic complexes; genetic implications. *The Canadian Mineralogist* 26, 177-192.
- Augé, T., 1998. Processus de concentration des éléments du groupe du platine dans les latérites de Nouvelle-Calédonie, BRGM R40012 67p.
- Augé, T., Maurizot, P., 1995. Stratiform and alluvial platinum mineralization in the New Caledonia ophiolite complex. *The Canadian Mineralogist* 33, 1023-1045.
- Bacuta, G. C., Kay, R. W., Gibbs, A. K., Lipin, B. R., 1990. Platinum-group element abundance and distribution in chromite deposits of the Acoje Block, Zambales ophiolite complex, Philippines. *Journal of Geochemical Exploration* 37, 113-145.



- Barnes, S. J., 2000. Chromite in komatiites, II. Modification during greenschist to mid-amphibolite facies metamorphism. *Journal of Petrology* 41, 387-409.
- Barnes, S.-J., Pagé, P., Prichard, H. M., Zientek, M. L., Fisher, P. C., 2016. Chalcophile and platinum-group element distribution in the Ultramafic series of the Stillwater Complex, MT, USA—implications for processes enriching chromite layers in Os, Ir, Ru, and Rh. *Mineralium Deposita* 51, 25-47.
- Becker, H., 2000. Re–Os fractionation in eclogites and blueschists and the implications for recycling of oceanic crust into the mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 177, 287-300.
- Boudreau, A. E., 1999. Fluid fluxing of cumulates: the JM reef and associated rocks of the Stillwater Complex, Montana. *Journal of Petrology* 40, 755-772.
- Boudreau, A. E., 2008. Modeling the Merensky Reef, Bushveld Complex, Republic of South Africa. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 156, 431-437.
- Boudreau, A. E., McCallum, I. S., 1989. Investigations of the Stillwater Complex: Part V. Apatites as indicators of evolving fluid composition. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 102, 138-153.
- Boudreau, A. E., McCallum, I. S., 1992. Concentration of platinum-group elements by magmatic fluids in layered intrusions. *Economic Geology* 87, 1830-1848.
- Boudreau, A. E., Meurer, W. P., 1999. Chromatographic separation of the platinum-group elements, gold, base metals and sulfur during degassing of a compacting and solidifying igneous crystal pile. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 134, 174-185.

- Brenan, J. M., Finnigan, C. F., McDonough, W. F., Homolova, V., 2012. Experimental constraints on the partitioning of Ru, Rh, Ir, Pt and Pd between chromite and silicate melt: the importance of ferric iron. *Chemical Geology* 302, 16-32.
- Burgath, K. P., Mohr, M., 1986. Chromitites and platinum-group minerals in the Meratus-Bobaris ophiolite zone, south-east Borneo. *Metallogeny of Basic and Ultrabasic Rocks*, 333-349.
- Carlson, R. W., Irving, A. J., 1994. Depletion and enrichment history of subcontinental lithospheric mantle: an Os, Sr, Nd and Pb isotopic study of ultramafic xenoliths from the northwestern Wyoming Craton. *Earth and Planetary Science Letters* 126, 457-472.
- Cawthorn, R. G., Barnes, S. J., Ballhaus, C., Malitch, K. N. 2005. Platinum-group element, chromium, and vanadium deposits in mafic and ultramafic rocks. *Economic Geology* 100, 215-249.
- Constantinides, C. C., Kingston, G. A., Fisher, P. C., 1980. The occurrence of platinum group minerals in the chromitites of the Kokkinorotsos chrome mine, *International Ophiolite Symposium, Cyprus 1979*. Panayiotou A, 93-101.
- Coggon, J. A., Luguet, A., Fonseca, R. O., Lorand, J. P., Heuser, A., Appel, P. W., 2015. Understanding Re–Os systematics and model ages in metamorphosed Archean ultramafic rocks: A single mineral to whole-rock investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 167, 205-240.
- Cooper, R. W., 1997. Magmatic unconformities and stratigraphic relations in the Peridotite zone, Stillwater Complex, Montana. *Canadian Journal of Earth Sciences* 34, 407-425.
- Corrivaux, L., 1989. Étude des gîtes de chrome-platine du canton de Coleraine, Estrie. Université du Québec à Montréal. Mémoire de Maîtrise 190p

- Corrivaux, L., Laflamme, J. G., 1990. Minéralogie des éléments du groupe du platine dans les chromitites de l'ophiolite de Thetford Mines, Québec. *Canadian Mineralogist* 28, 579-595.
- DePaolo, D. J., Wasserburg, G. J., 1979. Sm-Nd age of the Stillwater Complex and the mantle evolution curve for neodymium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 999-1008.
- Distler, V. V., Kryachko, V. V., Yudovskaya, M. A., 2008. Ore petrology of chromite-PGE mineralization in the Kempirsai ophiolite complex. *Mineralogy and Petrology* 92, 31-58.
- El Ghorfi, M., Melcher, F., Oberthür, T., Boukhari, A. E., Maacha, L., Maddi, A., Mhaili, M., 2008. Platinum group minerals in podiform chromitites of the Bou Azzer ophiolite, Anti Atlas, Central Morocco. *Mineralogy and Petrology* 92, 59-80.
- Ferrario, A., Garuti, G., 1990. Platinum-group mineral inclusions in chromitites of the Finero mafic-ultramafic complex (Ivrea-Zone, Italy). *Mineralogy and Petrology* 41, 125-143.
- Finnigan, C. S., Brenan, J. M., Mungall, J. E., McDonough, W. F., 2008. Experiments and models bearing on the role of chromite as a collector of platinum group minerals by local reduction. *Journal of Petrology* 49, 1647-1665.
- Fonseca, R. O., Campbell, I. H., O'Neill, H. S. C., Allen, C. M., 2009. Solubility of Pt in sulphide mattes: implications for the genesis of PGE-rich horizons in layered intrusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 5764-5777.
- Forien, M., Tremblay, J., Barnes, S.-J., Burgisser, A., Pagé, P., 2015. The Role of Viscous Particle Segregation in Forming Chromite Layers from Slumped Crystal Slurries: Insights from Analogue Experiments. *Journal of Petrology*, egv060.

- Garuti, G., Zaccarini, F., 1997. In situ alteration of platinum-group minerals at low temperature: evidence from serpentinized and weathered chromitite of the Vourinos Complex, Greece. *Canadian Mineralogist* 35, 611-626.
- Garuti, G., Zaccarini, F., Economou-Eliopoulos, M., 1999a. Paragenesis and composition of laurite from chromitites of Othrys (Greece): implications for Os-Ru fractionation in ophiolitic upper mantle of the Balkan peninsula. *Mineralium Deposita* 34, 312-319.
- Garuti, G., Zaccarini, F., Moloshag, V., Alimov, V., 1999b. Platinum Group Minerals as indicators of sulfur fugacity in ophiolitic upper mantle: an example from chromitites of the Ray-Iz Ultramafic Complex. Polar Urals. Russia. *The Canadian Mineralogist* 37, 1099-1115.
- Gervilla, F., Proenza, J. A., Frei, R., González-Jiménez, J. M., Garrido, C. J., Melgarejo, J. C., Meibom, A., Diaz-Martinez, R., Lavaut, W. 2005. Distribution of platinum-group elements and Os isotopes in chromite ores from Mayarí-Baracoa Ophiolitic Belt (eastern Cuba). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 150, 589-607.
- Gijbels, R. H., Millard, H. T., Desborough, G. A., Bartel, A. J., 1974. Osmium, ruthenium, iridium and uranium in silicates and chromite from the eastern Bushveld Complex, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 319-337.
- González-Jiménez, J. M., Gervilla, F., Griffin, W. L., Proenza, J. A., Augé, T., O'Reilly, S. Y., Pearson, N. J., 2012. Os-isotope variability within sulfides from podiform chromitites. *Chemical Geology*, 291, 224-235.
- González-Jiménez, J. M., Gervilla, F., Proenza, J. A., Kerestedjian, T., Augé, T., Bailly, L., 2009. Zoning of laurite (RuS<sub>2</sub>)–erlichmanite (OsS<sub>2</sub>): implications for the origin of PGM in ophiolite chromitites. *European Journal of Mineralogy* 21, 419-432.

- González-Jiménez, J. M., Marchesi, C., Griffin, W. L., Gutiérrez-Narbona, R., Lorand, J. P., O'Reilly, S. Y., Garrido, C.J., Gervilla, F., Pearson, N.J. Hidas, K., 2013. Transfer of Os isotopic signatures from peridotite to chromitite in the subcontinental mantle: Insights from in situ analysis of platinum-group and base-metal minerals (Ojén peridotite massif, southern Spain). *Lithos* 164, 74-85.
- González-Jiménez, J. M., Griffin, W. L., Gervilla, F., Proenza, J. A., O'Reilly, S. Y., Pearson, N. J., 2014. Chromitites in ophiolites: How, where, when, why? Part I. A review and new ideas on the origin and significance of platinum-group minerals. *Lithos* 189, 127-139.
- Gramlich, J. W., Murphy, T. J., Garner, E. L., Shields, W. R., 1973. Absolute isotopic abundance ratio and atomic weight of a reference sample of rhenium. *Journal of Research of NBS, Section A: Physics and Chemistry*, 77 691-698.
- Grieco, G., Diella, V., Chaplygina, N. L., Savelieva, G. N., 2007. Platinum group elements zoning and mineralogy of chromitites from the cumulate sequence of the Nurali massif (Southern Urals, Russia). *Ore Geology Reviews* 30, 257-276.
- Griffin, W. L., Spetsius, Z. V., Pearson, N. J., O'Reilly, S. Y., 2002. In situ Re - Os analysis of sulfide inclusions in kimberlitic olivine: New constraints on depletion events in the Siberian lithospheric mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 3, 1-25.
- Hart, S. R., Kinloch, E. D., 1989. Osmium isotope systematics in Witwatersrand and Bushveld ore deposits. *Economic Geology* 84, 1651-1655.

- Horan, M. F., Morgan, J. W., Walker, R. J., Cooper, R. W., 2001. Re–Os isotopic constraints on magma mixing in the Peridotite Zone of the Stillwater Complex, Montana, USA. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 141, 446-457.
- Irvine, T. N., 1975. Crystallization sequences in the Muskox intrusion and other layered intrusions - II. Origin of chromitite layers and similar deposits of other magmatic ores. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39, 991-1020.
- Irvine, T. N., 1977. Origin of chromitite layers in the Muskox intrusion and other stratiform intrusions: a new interpretation. *Geology* 5, 273-277.
- Jackson, E. D., 1970. The cyclic unit in layered intrusions - a comparison of repetitive stratigraphy in the ultramafic parts of the Stillwater, Muskox, Great Dyke, and Bushveld Complexes. In *Symposium on the Bushveld Igneous complex and other layered intrusions: Geological Society of South Africa Special Publication Vol. 1*, 391-424.
- Kapsiotis, A., Grammatikopoulos, T. A., Tsikouras, B., Hatzipanagiotou, K., Zaccarini, F., Garuti, G., 2009. Chromian spinel composition and platinum-group element mineralogy of chromitites from the Milia area, Pindos ophiolite complex, Greece. *The Canadian Mineralogist* 47, 1037-1056.
- Lambert, D. D., Morgan, J. W., Walker, R. J., Shirey, S. B., Carlson, R. W., Zientek, M. L., Koski, M. S., 1989. Rhenium-osmium and samarium-neodymium isotopic systematics of the Stillwater Complex. *Science* 244, 1169-1174.
- Lambert, D. D., Walker, R. J., Morgan, J. W., Shirey, S. B., Carlson, R. W., Zientek, M. L., Lipin, b. R., Koski, M. S., Cooper, R. L., 1994. Re—Os and Sm—Nd Isotope Geochemistry of the Stillwater Complex, Montana: Implications for the Petrogenesis of the JM Reef. *Journal of Petrology* 35, 1717-1753.

- Legendre, O., Augé, T., 1986. Mineralogy of platinum-group mineral inclusions in chromitites from different ophiolitic complexes. *Metallogeny of basic and ultrabasic rocks*, 361-372.
- Locmelis, M., Pearson, N. J., Barnes, S. J., Fiorentini, M. L. (2011). Ruthenium in komatiitic chromite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 3645-3661.
- Luguet, A., Shirey, S. B., Lorand, J. P., Horan, M. F., Carlson, R. W., 2007. Residual platinum-group minerals from highly depleted harzburgites of the Lherz massif (France) and their role in HSE fractionation of the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3082-3097.
- Maier, W. D., Prichard, H. M., Fisher, P. C., Barnes, S. J. 1999. Compositional variation of laurite at Union Section in the western Bushveld Complex. *South African Journal of Geology* 102, 286-292.
- Maier, W. D., Barnes, S.-J., Groves, D. I., 2013. The Bushveld Complex, South Africa: formation of platinum–palladium, chrome-and vanadium-rich layers via hydrodynamic sorting of a mobilized cumulate slurry in a large, relatively slowly cooling, subsiding magma chamber. *Mineralium Deposit* 48, 1-56.
- Malitch, K. N., 2004. Osmium isotope constraints on contrasting sources and prolonged melting in the Proterozoic upper mantle: evidence from ophiolitic Ru–Os sulfides and Ru–Os–Ir alloys. *Chemical Geology* 208, 157-173.
- Malitch, K. N., Melcher, F., Mühlhans, H., 2001. Palladium and gold mineralization in podiform chromitite at Kraubath, Austria. *Mineralogy and Petrology* 73, 247-277.
- Malitch, K. N., Junk, S. A., Thalhammer, O. A., Melcher, F., Knauf, V. V., Pernicka, E., Stumpfl, E. F. 2003a. Laurite and ruarsite from podiform chromitites at Kraubath and

- Hochgrößen, Austria: new insights from osmium isotopes. *The Canadian Mineralogist* 41, 331-352.
- Malitch, K. N., Thalhammer, O. A., Knauf, V. V., Melcher, F., 2003b. Diversity of platinum-group mineral assemblages in banded and podiform chromitite from the Kraubath ultramafic massif, Austria: evidence for an ophiolitic transition zone?. *Mineralium Deposita* 38, 282-297.
- Mallmann, G., O'Neill, H. S. C., 2007. The effect of oxygen fugacity on the partitioning of Re between crystals and silicate melt during mantle melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 2837-2857.
- Marcantonio, F., Zindler, A., Reisberg, L., Mathez, E. A., 1993. Re-Os isotopic systematics in chromitites from the Stillwater Complex, Montana, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 4029-4037.
- Marchesi, C., González-Jiménez, J. M., Gervilla, F., Garrido, C. J., Griffin, W. L., O'Reilly, S. Y., Proenza, J. A., Pearson, N. J., 2011. In situ Re–Os isotopic analysis of platinum-group minerals from the Mayarí-Cristal ophiolitic massif (Mayarí-Baracoa Ophiolitic Belt, eastern Cuba): implications for the origin of Os-isotope heterogeneities in podiform chromitites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 161, 977-990.
- Martin, C. E., 1989. Re-Os isotopic investigation of the Stillwater Complex, Montana. *Earth and Planetary Science Letters* 93, 336-344.
- McCallum, I. S., 1996. The Stillwater Complex. *Developments in Petrology* 15, 441-483.
- McCandless, T. E., Ruiz, J., 1991. Osmium isotopes and crustal sources for platinum-group mineralization in the Bushveld Complex, South Africa. *Geology* 19, 1225-1228.



- McCandless, T. E., Ruiz, J., Adair, B. I., Freydier, C., 1999. Re-Os isotope and Pd/Ru variations in chromitites from the Critical Zone, Bushveld Complex, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 911-923.
- Melcher, F., Grum, W., Simon, G., Thalhammer, T. V., Stumpfl, E. F. 1997. Petrogenesis of the ophiolitic giant chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: a study of solid and fluid inclusions in chromite. *Journal of Petrology* 38, 1419-1458.
- Mueller, P. A., Wooden, J. L., Henry, D. J., Bowes, D. R., 1985. Archean crustal evolution of the eastern Beartooth Mountains, Montana and Wyoming. In *The Stillwater Complex, Montana: geology and guide*, Butte, Montana. Montana Bureau of Mines and Geology Special Publication 92, 9–20.
- Naldrett, A. J., Kinnaird, J., Wilson, A., Yudovskaya, M., McQuade, S., Chunnett, G., Stanley, C., 2009. Chromite composition and PGE content of Bushveld chromitites: Part 1—the Lower and Middle Groups. *Applied Earth Science: Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy: Section B*, 118, 131-161.
- Nowell, G. M., Luguet, A., Pearson, D. G., Horstwood, M. S. A., 2008. Precise and accurate  $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  and  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  measurements by multi-collector plasma ionisation mass spectrometry (MC-ICP-MS) part I: Solution analyses. *Chemical Geology* 248, 363-393.
- Oberthür, T., 2002. Platinum-group element mineralization of the Great Dyke, Zimbabwe. *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral beneficiation of Platinum-Group Elements*. Edited by LJ Cabri. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 367-387.

- Ohnenstetter, D., Watkinson, D. H., Jones, P. C., Talkington, R. W., 1986. Cryptic compositional variation in laurite and enclosing chromite from the Bird River Sill, Manitoba. *Economic Geology* 81, 1159-1168.
- Page, N. J., 1971. Sulfide minerals in the G and H chromitite zones of the Stillwater Complex, Montana. *Geological Survey Professional Paper* 694. 26p
- Page, N. J., 1977. Stillwater Complex, Montana; rock succession, metamorphism and structure of the complex and adjacent rocks. *Geological Survey Professional Paper* 999. 79p.
- Page, N. J., Zientek, M. L., 1985. Geologic and structural setting of the Stillwater Complex. The Stillwater Complex. Montana Bureau of Mines and Geology, Special Publication 92, 1-9.
- Pagé, P., Barnes, S.-J., 2016. The influence of chromite on osmium, iridium, ruthenium and rhodium distribution during early magmatic processes. *Chemical Geology* 420, 51-68.
- Pagé, P., Barnes, S. J., Bédard, J. H., Zientek, M. L., 2012. In situ determination of Os, Ir, and Ru in chromites formed from komatiite, tholeiite and boninite magmas: implications for chromite control of Os, Ir and Ru during partial melting and crystal fractionation. *Chemical Geology* 302, 3-15.
- Papp, J.F., 2012. Chromium-US Geological Survey-2012 Yearbook 22p.
- Papp, J.F., 2014 Mineral Commodity Summaries, US Geological Survey, February 2014 pp42-43.
- Park, J. W., Campbell, I. H., Eggins, S. M., 2012. Enrichment of Rh, Ru, Ir and Os in Cr spinels from oxidized magmas: evidence from the Ambae volcano, Vanuatu. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 78, 28-50.

- Pearson, N. J., Alard, O., Griffin, W. L., Jackson, S. E., O'Reilly, S. Y., 2002. In situ measurement of Re-Os isotopes in mantle sulfides by laser ablation multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry: analytical methods and preliminary results. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 1037-1050.
- Peregoedova, A., Barnes, S. J., Baker, D. R., 2006. An experimental study of mass transfer of platinum-group elements, gold, nickel and copper in sulfur-dominated vapor at magmatic temperatures. *Chemical Geology* 235, 59-75.
- Premo, W. R., Helz, R. T., Zientek, M. L., Langston, R. B., 1990. U-Pb and Sm-Nd ages for the Stillwater Complex and its associated sills and dikes, Beartooth Mountains, Montana: Identification of a parent magma?. *Geology* 18, 1065-1068.
- Prichard, H. M., Neary, C. R., Potts, P. J., 1986. Platinum group minerals in the Shetland ophiolite. *Metallogeny of basic and ultrabasic rocks*, 395-414.
- Prichard, H. M., Economou-Eliopoulos, M., Fisher, P. C., 2008a. Contrasting platinum-group mineral assemblages from two different podiform chromitite localities in the Pindos ophiolite complex, Greece. *The Canadian Mineralogist* 46, 329-341.
- Prichard, H. M., Neary, C. R., Fisher, P. C., O'hara, M. J., 2008b. PGE-rich podiform chromitites in the Al 'Ays Ophiolite Complex, Saudi Arabia: an example of critical mantle melting to extract and concentrate PGE. *Economic Geology* 103, 1507-1529.
- Prichard, H. M., Potts, P. J., Neary, C. R., 1981. Platinum group element minerals in the Unst chromite, Shetland Isles. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section B*, 90, 186-188.
- Prichard, H. M., Barnes, S.-J., Fisher, P. C., Pagé, P., Zientek, M. L., 2017. Platinum-group minerals in the Stillwater chromitites: implications for the magmatic processes that

formed them, and comparisons with the PGM in the Bushveld and ophiolitic chromitites. Accepted in *Economic Geology*

Proenza, J. A., Zaccarini, F., Escayola, M., Cábana, C., Schalamuk, A., Garuti, G., 2008.

Composition and textures of chromite and platinum-group minerals in chromitites of the western ophiolitic belt from Pampean Ranges of Córdoba, Argentina. *Ore Geology Reviews* 33, 32-48.

Righter, K., Campbell, A. J., Humayun, M., Hervig, R. L., 2004. Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir, and Au between Cr-bearing spinel, olivine, pyroxene and silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 867-880.

Roeder, P., Gofton, E., Thornber, C., 2006. Cotectic proportions of olivine and spinel in olivine-tholeiitic basalt and evaluation of pre-eruptive processes. *Journal of Petrology*, 47, 883-900.

Schoenberg, R., Kruger, F. J., Nögler, T. F., Meisel, T., Kramers, J. D., 1999. PGE enrichment in chromitite layers and the Merensky Reef of the western Bushveld Complex; a Re–Os and Rb–Sr isotope study. *Earth and Planetary Science Letters*, 172, 49-64.

Schoenberg, R., Nögler, T. F., Gnos, E., Kramers, J. D., Kamber, B. S., 2003. The Source of the Great Dyke, Zimbabwe, and Its Tectonic Significance: Evidence from Re - Os Isotopes. *The Journal of Geology* 111, 565-578.

Shirey, S. B., Walker, R. J., 1998. The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature geochemistry. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 26, 423-500.

- Stockman, H. W., Hlava, P. F., 1984. Platinum-group minerals in alpine chromitites from southwestern Oregon. *Economic Geology* 79, 491-508.
- Stribny, B., Wellmer, F. W., Burgath, K. P., Oberthür, T., Tarkian, M., Pfeiffer, T., 2000. Unconventional PGE occurrences and PGE mineralization in the Great Dyke: metallogenic and economic aspects. *Mineralium Deposita* 35, 260-280.
- Talkington, R. W., Lipin, B. R., 1986. Platinum-group minerals in chromite seams of the Stillwater Complex, Montana. *Economic Geology* 81, 1179-1186.
- Talkington, W., Watkinson, D. H., Whittaker, P. J., Jones, P. C., 1983. Platinum-group-mineral inclusions in chromite from the Bird River Sill, Manitoba. *Mineralium Deposita* 18, 245-255.
- Tarkian, M., Prichard, H. M., 1987. Irarsite-hollingworthite solid-solution series and other associated Ru-, Os-, Ir-, and Rh-bearing PGM's from the Shetland ophiolite complex. *Mineralium Deposita* 22, 178-184.
- Tarkian, M., Economou-Eliopoulos, M., Eliopoulos, D. G., 1992. Platinum-group minerals and tetraauricupride in ophiolitic rocks of Skyros Island, Greece. *Mineralogy and Petrology* 47, 55-66.
- Tarkian, M., Naidenova, E., Zhelyaskova-Panayotova, M., 1991. Platinum-group minerals in chromitites from the Eastern Rhodope ultramafic complex, Bulgaria. *Mineralogy and Petrology* 44, 73-87.
- Thalhammer, O. A. R., Prochaska, W., Mühlhans, H. W., 1990. Solid inclusions in chrome-spinels and platinum group element concentrations from the Hochgrössen and Kraubath Ultramafic Massifs (Austria). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 105, 66-80.

- Todd, S. G., Keith, D. W., Le Roy, L. W., Schissel, D. J., Mann, E. L., Irvine, T. N., 1982. The JM platinum-palladium reef of the Stillwater Complex, Montana; I, Stratigraphy and petrology. *Economic Geology* 77, 1454-1480.
- Torres-Ruiz, J., Garuti, G., Gazzotti, M., Gervilla, F., Hach-Ali, P. F., 1996. Platinum-group minerals in chromitites from the Ojen Iherzolite massif (Serrania de Ronda, Betic Cordillera, Southern Spain). *Mineralogy and Petrology* 56, 25-50.
- Tsoupas, G., Economou-Eliopoulos, M., 2008. High PGE contents and extremely abundant PGE-minerals hosted in chromitites from the Veria ophiolite complex, northern Greece. *Ore Geology Reviews* 33, 3-19.
- Uysal, I. 2008. Platinum-group minerals (PGM) and other solid inclusions in the Elbistan–Kahramanmaraş mantle-hosted ophiolitic chromitites, south-eastern Turkey: their petrogenetic significance. *Turkish Journal of Earth Science*, 17, 729-740.
- Uysal, I., Sadiklar, M. B., Tarkian, M., Karsli, O., Aydin, F., 2005. Mineralogy and composition of the chromitites and their platinum-group minerals from Ortaca (Muğla-SW Turkey): evidence for ophiolitic chromitite genesis. *Mineralogy and Petrology* 83, 219-242.
- Uysal, İ., Tarkian, M., Sadiklar, M. B., Şen, C., 2007a. Platinum-group-element geochemistry and mineralogy of ophiolitic chromitites from the Kop Mountains, northeastern Turkey. *The Canadian Mineralogist* 45, 355-377.
- Uysal, I., Zaccarini, F., Garuti, G., Meisel, T., Tarkian, M., Bernhardt, H. J., Sadiklar, M. B., 2007b. Ophiolitic chromitites from the Kahramanmaraş area, southeastern Turkey: their platinum group elements (PGE) geochemistry, mineralogy and Os-isotope signature. *Ofioliti* 32, 151-161.

- Uysal, I., Tarkian, M., Sadiklar, M. B., Zaccarini, F., Meisel, T., Garuti, G., Heidrich, S., 2009. Petrology of Al-and Cr-rich ophiolitic chromitites from the Muğla, SW Turkey: implications from composition of chromite, solid inclusions of platinum-group mineral, silicate, and base-metal mineral, and Os-isotope geochemistry. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 158, 659-674.
- Von Gruenewaldt, G., Hatton, C. J., Merkle, R. K. W., Gain, S. B., 1986. Platinum-group element–chromitite associations in the Bushveld Complex: *Economic Geology* 81, 1067-1079.
- Walker, R. J., Horan, M. F., Morgan, J. W., Becker, H., Grossman, J. N., Rubin, A. E., 2002. Comparative  $^{187}\text{Re}$ - $^{187}\text{Os}$  systematics of chondrites: Implications regarding early solar system processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 4187-4201.
- Wall, C. J., Scoates, J. S., Friedman, R. M., Weis, D. A., Meurer, W., 2010, December. Baddeleyite-Zircon Relationships in cumulates of the Archean Stillwater Complex: evidence from U-Pb geochronology and Hf isotope systematics. In AGU Fall Meeting Abstracts 1, 2309.
- Wooden, J. L., Czamanske, G. K., Zientek, M. L., 1991. A lead isotopic study of the Stillwater Complex, Montana: constraints on crustal contamination and source regions. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 107, 80-93.
- Xiong, Y., Wood, S. A., 2000. Experimental quantification of hydrothermal solubility of platinum-group elements with special reference to porphyry copper environments. *Mineralogy and Petrology* 68, 1-28.
- Yang, K., Seccombe, P. K., 1993. Platinum-group minerals in the chromitites from the Great Serpentine Belt, NSW, Australia. *Mineralogy and Petrology* 47, 263-286.

- Zaccarini, F., Garuti, G., Cawthorn, R. G., 2002. Platinum-group minerals in chromitite xenoliths from the Onverwacht and Tweefontein ultramafic pipes, Eastern Bushveld Complex, South Africa. *The Canadian Mineralogist* 40, 481-497.
- Zaccarini, F., Pushkarev, E. V., Fershtater, G. B., Garuti, G., 2004. Composition and mineralogy of PGE-rich chromitites in the Nurali lherzolite–gabbro complex, southern Urals, Russia. *The Canadian Mineralogist*, 42, 545-562.
- Zaccarini, F., Proenza, J. A., Ortega-Gutiérrez, F., Garuti, G., 2005. Platinum group minerals in ophiolitic chromitites from Tehuiztingo (Acatlan complex, southern Mexico): implications for post-magmatic modification. *Mineralogy and Petrology* 84, 147-168.
- Zaccarini, F., Pushkarev, E., Garuti, G., 2008. Platinum-group element mineralogy and geochemistry of chromitite of the Kluchevskoy ophiolite complex, central Urals (Russia). *Ore Geology Reviews* 33, 20-30.
- Zientek, M. L., Czamanske, G. K., Irvine, T. N., 1985. Stratigraphy and nomenclature for the Stillwater Complex. *The Stillwater Complex, Montana: geology and guide*, Butte, Montana. Montana Bureau of Mines and Geology, Special Publication, 21-32.



## **CHAPITRE 5:**

### **DISCUSSION ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES.**

#### **5.1 INTRODUCTION**

Le but de cette thèse était d'amener les précisions sur le mode de formation des chromitites d'intrusions litées ainsi que de leur enrichissement en IEGP +Rh avec comme exemple le Complexe de Stillwater. Les objectifs étaient de caractériser les sulfures et les phases porteuses d'ÉGP interstitielles aux chromites des chromitites, d'étudier les compositions isotopiques d'Os des chromites et, pour la première fois, étudier les compositions isotopiques d'Os des laurites contenues dans les chromites d'intrusions litées.

La caractérisation des sulfures de métaux communs et l'identification des phases porteuses d'I-ÉGP et de Rh dans les phases interstitielles des chromites des chromitites ainsi que l'étude des compositions isotopiques d'Os dans les laurites incluses dans les chromites nous ont permis d'élaborer un modèle expliquant les processus impliqués dans l'enrichissement en I-ÉGP et Rh dans les niveaux riches en chromites. Cependant, l'objectif d'amener des précisions sur le mode de formation des chromitites des intrusions litées n'a pas été rempli. En effet, la comparaison des compositions isotopiques d'Os des concentrés de chromite avec les compositions isotopiques d'Os des laurites a démontré que les compositions isotopiques obtenues dans les concentrés de chromite représentaient un mélange des compositions isotopiques des laurites. Ainsi, l'étude des compositions isotopiques d'Os des concentrés de chromite ne permet pas de déterminer les processus à

l'origine de la formation des chromitites, mais permet plutôt d'aborder les processus de formation des laurites.

Ce chapitre résume les principales conclusions et contributions de cette thèse. La première partie synthétise le développement de la technique analytique du « Sparging » et présente les avantages et les inconvénients de cette méthode. La seconde partie reprend le modèle que nous proposons pour expliquer l'enrichissement en I-ÉGP et Rh des niveaux riches en chromites des intrusions litées. La troisième partie résume la contribution de ces recherches aux débats actuels.

## **5.2. ANALYSE DES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES D'OS**

### **5.2.1. DESCRIPTION DE LA MÉTHODE DU « SPARGING »**

Un des objectifs de ce doctorat était de développer la technique du « Sparging », couplée à un spectromètre de masse à torche plasma, afin d'analyser les compositions isotopiques d'Os de façon plus rapide et moins coûteuse que les techniques qui sont traditionnellement utilisées (Séparation chimique associée à la spectrométrie de masse à thermo-ionisation en mode négatif). La méthode du « Sparging » consiste à transférer l'Os sous sa forme volatile vers la torche plasma du spectromètre de masse par l'introduction d'un flux d'Ar dans la solution à analyser.

La technique de digestion utilisée pour le développement de la méthode du « Sparging » à l'UQAC est la digestion par attaque en milieu oxydant sous haute pression et

haute température. Cette technique a été utilisée car elle est la plus efficace sur des matériaux aussi réfractaires que les chromites et l'appareil (HPA) était disponible au laboratoire LabMaTer de l'UQAC. Dans le but de digérer les échantillons entre 0,2 g et 0,5 g de poudres d'échantillon sont pesés dans des tubes en Quartz de 20 et 50 mL respectivement. Les tubes ont été scellés après l'ajout d'eau régale modifiée (HCl: HNO<sub>3</sub>; 2:3). Les tubes ont ensuite été placés dans l'HPA où ils ont été soumis à une température de 300 °C sous une pression de 120 bars pour une durée de 4 h 30 pour les sulfures et de 15 h pour les concentrés de chromite.

#### 5.2.1.1. ANALYSE DES TENEURS EN OS ET DES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES D'Os

Les teneurs en Os peuvent être obtenues par ICP-MS équipé d'un quadripôle. En revanche, bien qu'il soit possible de différencier les compositions isotopiques mantelliques des compositions plus radiogéniques par ICP-MS équipé d'un quadripôle, les analyses des compositions isotopiques d'Os requièrent l'utilisation du HR-ICP-MS afin d'avoir une meilleure précision. Dans le but d'optimiser les analyses par « Sparging » couplées au HR-ICP-MS, l'ajout d'un désolvateur a été nécessaire afin de stabiliser la pression d'Ar envoyée dans le nébuliseur. L'ajout du désolvateur est dû à la configuration du HR-ICP-MS NuAttom et ne sera peut-être pas nécessaire pour l'utilisation d'un HR-ICP-MS d'une autre firme. Les résultats obtenus sur les teneurs en Os et les compositions isotopiques d'Os sur les concentrés de chromites et des échantillons de sulfures massifs sont satisfaisants et encourageants.

#### 5.2.1.2. AVANTAGES

Le principal avantage de la technique d'analyse des compositions isotopiques d'Os par « Sparging » est la réduction considérable du temps nécessaire pour les analyses. Dans un premier temps, l'utilisation de la méthode de « Sparging » pour les analyses des compositions isotopiques d'Os ne nécessite pas l'étape de la séparation chimique après la digestion des échantillons. En effet, suite à l'étape de digestion des échantillons, les solutions sont directement transférées dans des tubes en téflon-PFA afin de procéder à l'analyse. La technique d'analyse des compositions isotopiques d'Os a l'avantage d'être rapide en termes d'analyse puisque pour obtenir une bonne précision un temps d'analyse de 5 à 10 min est suffisant. Le « Sparging » d'HBr ACS après chaque analyse permet de réduire considérablement le temps de la procédure de nettoyage nécessaire pour effacer tout effet de mémoire (de 20 min à 5 min en moyenne). Un autre avantage notable est l'absence d'interférence avec le Re puisqu'aux conditions d'analyse le Re n'est pas volatile et il n'entre pas dans l'ICP.

#### 5.2.1.3. INCONVÉNIENTS

Bien que la technique de digestion par HPA soit efficace pour l'étude des compositions isotopiques des sulfures et de matériaux réfractaires tels que les chromites, cet appareil n'est pas conçu pour des temps de digestion nécessaires à la digestion des chromites.

Suite à la destruction de l'HPA par dépressurisation suite à la rupture de la valve de sécurité de surpression, l'HPA a dû être changé. Le nouvel HPA acquis présentait des soucis de fabrication empêchant la pression de rester stable pendant la digestion. Les analyses des compositions isotopiques d'Os des chromites par la méthode de « Sparging » ont donc été abandonnées à la faveur des analyses des compositions isotopiques d'Os par LA-MC-ICP-MS.

#### 5.2.2. ANALYSES DES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES D'Os PAR LA-MC-ICP-MS

Les compositions isotopiques d'Os des laurites ont été analysées par LA-MC-ICP-MS du GEMOC à Sydney (Australie). Un des résultats majeurs de ce projet de doctorat est l'observation de compositions isotopiques d'Os de laurites présentant de fortes variations à l'échelle de la lame mince. Ces résultats impliquent que les compositions isotopiques d'Os observées dans les concentrés de chromites représentent un mélange de compositions isotopiques de laurites. Ainsi l'étude des compositions isotopiques de laurites permet d'étudier les processus de formation des laurites en inclusion dans les chromites et donc l'enrichissement en I-ÉGP des chromites.

### 5.3. MODÈLE DE FORMATION DES LAURITES

Le modèle de formation des laurites doit expliquer:

- Les variations des  $\gamma\text{Os}$  au sein du complexe;
- Les variations des  $\gamma\text{Os}$  au sein d'une lame mince;
- Les compositions restreintes en éléments majeurs des laurites;

- Le lien entre les sulfures interstitiels, les MGP et les chromites.

L'étude des compositions isotopiques d'Os des laurites en inclusion dans les chromites du Complexe de Stillwater couplée à l'étude des phases porteuses d'ÉGP des phases interstitielles aux chromites ont permis d'établir la pertinence du modèle proposé par Barnes *et al.* (2016) pour expliquer l'enrichissement en I-ÉGP des chromitites.

### 5.3.1. ENRICHISSEMENT EN I-ÉGP DES CHROMITITES

Lors de la cristallisation des chromites, les I-ÉGP vont se concentrer dans la chromite (Brenan *et al.*, 2012; Righter *et al.*, 2004). En effet, Pagé et Barnes (2016) ont mis en évidence la présence d'I-ÉGP dans la structure de la chromite. Les profils en I-ÉGP normalisés au manteau primitif des chromitites du Complexe de Stillwater sont similaires aux teneurs en ÉGP des chromites de basaltes de plateaux et de picrites. Ainsi, lors de la cristallisation des chromites à partir d'un magma sous saturé en S, les I-ÉGP et le Rh vont fractionner dans la chromite. Les chromites seront, de ce fait, enrichies en I-ÉGP et notamment en Os. Les compositions isotopiques de l'Os contenu dans les chromites seront les mêmes que celles du magma parent. Le magma à l'origine des chromites étant mantellique, l'Os contenu dans les chromites aura des compositions chondritiques à sub-chondritique.

### 5.3.2. FORMATION ET PERCOLATION DU LIQUIDE SULFURÉ

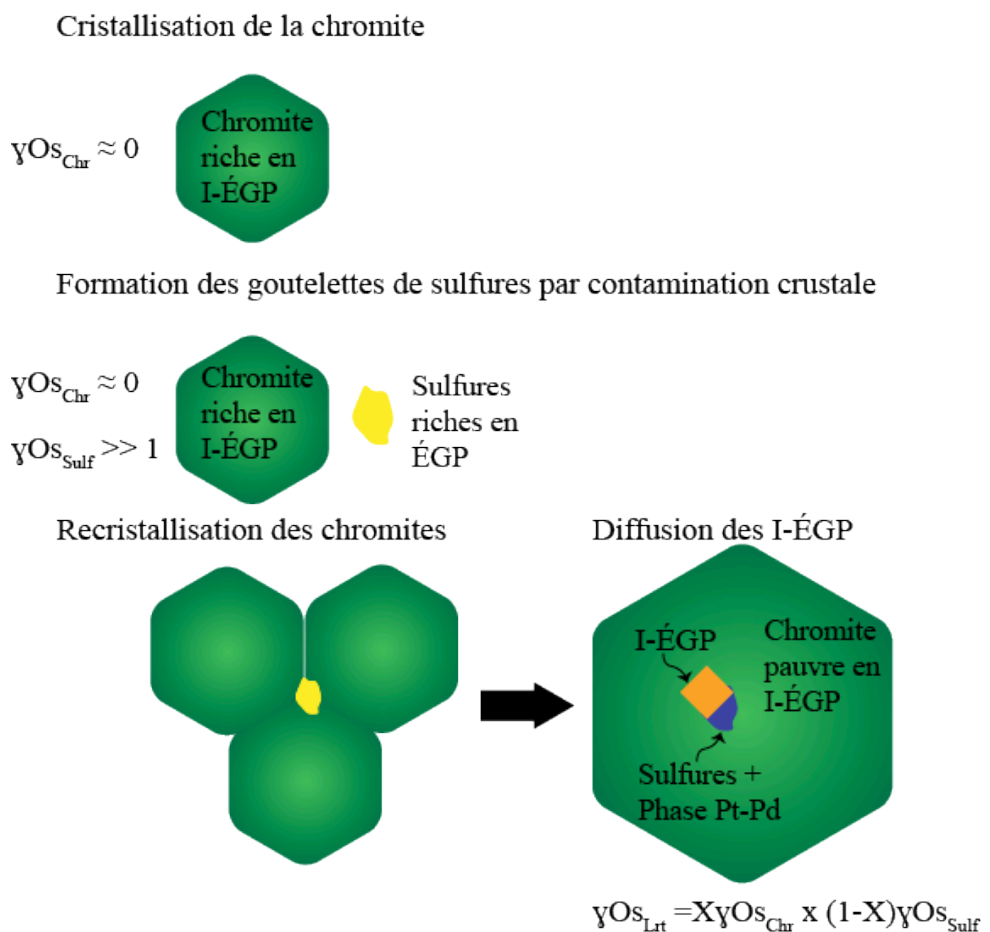
Plus tard, le magma silicaté va atteindre la sursaturation en S provoquant la formation d'un liquide sulfuré enrichi en ÉGP. Les compositions isotopiques d'Os du liquide sulfuré seront celles du magma au moment de la ségrégation du liquide sulfuré. Lors de l'assimilation des matériaux crustaux, le magma va acquérir les compositions supra-chondritiques de celle-ci. Des gouttelettes de liquide sulfuré contenant de l'Os supra-chondritique vont donc percoler dans les cumulats de chromites.

### 5.3.3. RECRISTALLISATION DES CHROMITES

Au cours de la recristallisation des chromites, lors du refroidissement de l'intrusion, les gouttelettes de sulfures vont être piégées entre les grains de chromites. Selon la proportion de chromites présentes dans le cumulat, les sulfures vont être piégés dans les chromites ou bien ils vont se situer soit au contact entre 2-3 grains de chromites soit dans les phases silicatées interstitielles en contact avec les chromites. Lors de la cristallisation des sulfures, l'Os, l'Ir, le Ru et le Rh contenus dans le liquide sulfuré vont se concentrer dans la MSS tandis que le Pd et le Pt vont se concentrer dans l'ISS.

Suite au piégeage des sulfures dans les chromites, les laurites vont se former par diffusion des I-ÉGP. En effet, les I-ÉGP concentrés dans la chromite vont diffuser vers les sulfures alors que le Fe et le Ni des sulfures vont diffuser vers la chromite (Barnes *et al.*, 2016). La perte de Fe et du Ni des sulfures va mener à la libération d'une partie du S des sulfures. Les sulfures seront donc enrichis en I-ÉGP et appauvris en Fe et S. Le Ru étant

l'I-ÉGP le plus abondant dans la chromite le principal MGP à se former sera donc la laurite. Les compositions en I-ÉGP des laurites seront similaires puisqu'elles seront formées aux mêmes conditions de P, T,  $fS_2$  et  $fO_2$ . L'Os composant les laurites étant issu des chromites et des sulfures, les compositions isotopiques seront un mélange entre la signature des chromites (pôle chondritique) et la signature des sulfures (pôle supra-chondritique).



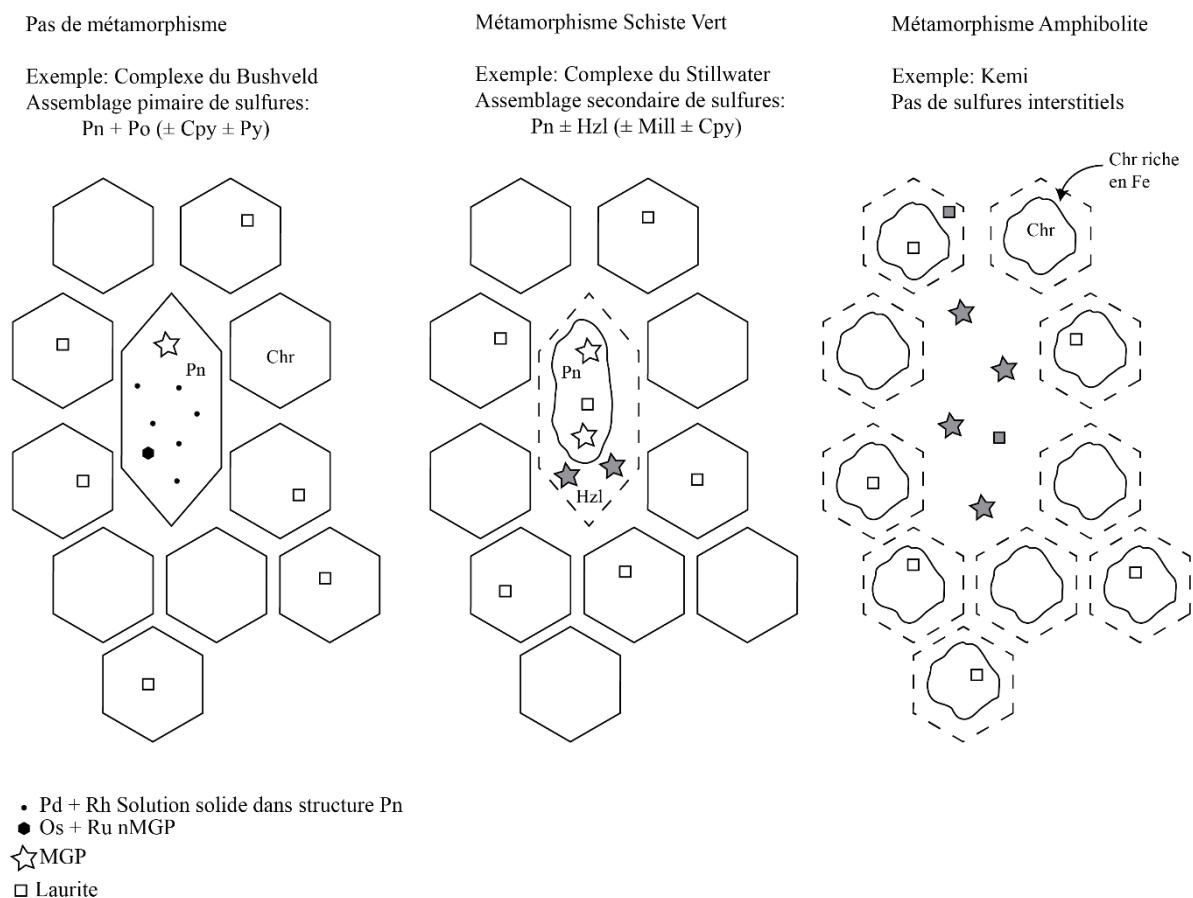
*Figure 5.1.: Processus menant à la formation des laurites par un phénomène de remplacement par diffusion* *Stade A: Cristallisation de chromites enrichies en I-ÉGP.* *Stade B: Formation des cumulats de chromites et percolation des gouttelettes de sulfures.* *Stade C: Recristallisation des chromites au cours du refroidissement et piégeage des gouttelettes de sulfures.* *Stade D: Formation des laurites par diffusion des I-ÉGP des chromites vers les sulfures et du Fe-Ni des sulfures vers la chromite.*



#### 5.3.4. ÉVÉNEMENTS POST-MAGMATIQUE

Le Complexe de Stillwater a subi un métamorphisme au grade des Schistes vert daté à 1 600 Ma à 1 800 Ma. Afin d'évaluer l'influence du métamorphisme sur les sulfures et les MGP, une comparaison a été réalisée avec les observations faites à l'intrusion litée du Kemi (faciès amphibolitique) et au Complexe de Bushveld (absence de métamorphisme). Dans le cas de l'intrusion litée du Kemi, aucun sulfure interstitiel n'a été observé et les MGP localisés dans les phases interstitielles sont isolés (Gornostayev *et al.*, 2000). Dans le cas du Complexe de Bushveld, les assemblages de sulfures interstitiels sont primaires avec localement une faible altération et des MGP sont observés en association avec les sulfures (Junge *et al.*, 2014; Osbahr *et al.*, 2014).

Ainsi, au cours de l'épisode de métamorphisme subi par le Complexe de Stillwater, le passage des fluides métamorphiques a provoqué une remobilisation d'une partie du S. La désulfurisation résultera en la modification des compositions des sulfures et en la formation de MGP. La modification des compositions des sulfures est caractérisée par la perte de S et la transformation des Pn en H<sub>2</sub>l et/ou en Mil. Les ÉGP présents dans la structure des Pn se concentreront sous la forme de MGP (Figure 5.2.).



*Figure 5.2.: Évolution des assemblages de sulfures et MGP dans les phases silicatées interstitielles aux chromites. Les symboles grisés des laurites et MGP correspondent aux phases secondaires. Avec nMGP = nano MGP*

## 5.4. INTÉRÊTS DE L'ÉTUDE

La méthode de « Sparging » est une méthode efficace qui nécessite quelques ajustements pour pouvoir être utilisée avec un ICP-MS équipé d'un quadripôle. C'est une méthode rapide et efficace qui peut être utilisée facilement, et qui donne des résultats précis rapidement et pour un coût réduit. Couplée avec des analyses de Re cette méthode peut rendre possible la datation de roches totales ou de concentrés de minéraux.

L'étude des compositions isotopiques d'Os par *in situ* des laurites en inclusion dans les chromites du Complexe de Stillwater a permis de donner un autre regard sur les compositions isotopiques d'Os obtenus en roches totales sur les concentrés de chromites. En effet, cette étude a mis en évidence que l'étude des compositions isotopiques d'Os dans les concentrés de chromites n'était pas représentative des compositions isotopiques d'Os des chromitites, mais plutôt d'un mélange de laurites de compositions isotopiques différentes.

Couplée à l'étude des teneurs en ÉGP dans les sulfures interstitiels, l'étude des compositions isotopiques d'Os en *in situ* dans les laurites semblent aller dans le sens du modèle de formation des laurites par diffusion par échange d'éléments entre les sulfures et les chromites. L'étude des compositions isotopiques d'Os des laurites interstitielles ainsi que des analyses des compositions en Fe et ÉGP des sulfures situés aux joints triples ou dans les phases interstitielles au contact avec les chromites permettraient probablement d'ajouter des évidences en faveur du modèle de diffusion. Cette étude apporte un regard neuf et original sur le mode de formation des laurites en inclusion dans les chromites d'intrusions litées. Il serait intéressant de faire ce genre d'études sur d'autres intrusions litées afin de comparer leurs résultats.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ahmed, A.H. 2007. Diversity of platinum-group minerals in podiform chromitites of the late Proterozoic ophiolite, Eastern Desert, Egypt: genetic implications. *Ore Geology Reviews*, **32**: 1-19.
- Ahmed, A.H. et Arai, S. 2003. Platinum-group minerals in podiform chromitites of the Oman ophiolite. *The Canadian Mineralogist*, **41**: 597-616.
- Ahmed, A.H., Hanghøj, K., Kelemen, P.B., Hart, S.R. et Arai, S. 2006. Osmium isotope systematics of the Proterozoic and Phanerozoic ophiolitic chromitites: in situ ion probe analysis of primary Os-rich PGM. *Earth and Planetary Science Letters*, **245**: 777-791.
- Aird, H.M., Ferguson, K.M., Lehrer, M.L. et Boudreau, A.E. 2016. A study of the trace sulfide mineral assemblages in the Stillwater Complex, Montana, USA. *Mineralium Deposita*. 1-22.
- Alard, O., Griffin, W.L., Lorand, J.P., Jackson, S.E. et O'Reilly, S.Y. 2000. Non-chondritic distribution of the highly siderophile elements in mantle sulphides. *Nature* **407**: 891-894.
- Albarède, F., Telouk, P., Blichert-Toft, J., Boyet, M., Agranier, A. et Nelson, B. 2004. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**: 2725-2744.
- Allègre, C.J. et Luck, J.-M., 1980. Osmium isotopes as petrogenetic and geological tracers. *Earth and Planetary Science Letters*. **48**: 148-154.
- Andrews, D.R. et Brenan, J.M. 2002. The solubility of ruthenium in sulfide liquid: implications for platinum group mineral stability and sulfide melt–silicate melt partitioning. *Chemical Geology*, **192**: 163-181.

- Augé, T. 1985. Platinum-group-mineral inclusions in ophiolitic chromitite from the Vourinos Complex, Greece. *The Canadian Mineralogist*, **23**: 163-171.
- Augé, T. 1988. Platinum-group minerals in the Tiebaghi and Vourinos ophiolitic complexes; genetic implications. *The Canadian Mineralogist*, **26**: 177-192.
- Augé, T. 1998. Processus de concentration des éléments du groupe du platine dans les latérites de Nouvelle-Calédonie, BRGM R40012 67p.
- Augé, T. et Maurizot, P. 1995. Stratiform and alluvial platinum mineralization in the New Caledonia ophiolite complex. *The Canadian Mineralogist*, **33**: 1023-1045.
- Baadsgaard, H. et Mueller, P.A. 1973. K-Ar and Rb-Sr ages of intrusive Precambrian mafic rocks, southern Beartooth Mountains, Montana and Wyoming. *The Geological Society of America Bulletin* **84**: 3635-3644.
- Bacuta, G.C., Kay, R.W., Gibbs, A.K. et Lipin, B.R. 1990. Platinum-group element abundance and distribution in chromite deposits of the Acoje Block, Zambales ophiolite complex, Philippines. *Journal of Geochemical Exploration*, **37**: 113-145.
- Barnes, S.J. 1985. The experimental determination of partition coefficient for Cr between orthopyroxene and a synthetic Bushveld / Stillwater parent melt, as a function of oxygen fugacity and temperature: Implications for the distribution of chromite in layered intrusions. *Lunar and Planetary Institute*, 29-30
- Barnes, S.J. 2000. Chromite in komatiites, II. Modification during greenschist to mid-amphibolite facies metamorphism. *Journal of Petrology*, **41**: 387-409.
- Barnes, S.-J., Pagé, P., Prichard, H.M., Zientek, M.L. et Fisher, P.C. 2016. Chalcophile and platinum-group element distribution in the Ultramafic series of the Stillwater Complex, MT, USA—implications for processes enriching chromite layers in Os, Ir, Ru, and Rh. *Mineralium Deposita*, **51**: 25-47.

- Becker, H. 2000. Re–Os fractionation in eclogites and blueschists and the implications for recycling of oceanic crust into the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **177**: 287-300.
- Becker, H., Horan, M.F., Walker, R.J., Gao, S., Lorand, J.P. et Rudnick, R.L. 2006. Highly siderophile element composition of the Earth's primitive upper mantle: Constraints from new data on peridotite massifs and xenoliths. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **70** : 4528-4550.
- Bécu, V. 2005. Pétrologie et géochimie de l'indice de chromitites platinifères Star Chrome, complexe ophiolitique de Thetford Mines, Québec. Thèse de Maîtrise, INRS, Québec, 190p
- Bédard, L.P. et Barnes, S.-J. 2004. Improved Platinum-Group Element Extraction by NiS Fire Assay from Chromitite Ore Samples Using a Flux Containing Sodium Metaphosphate. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **28**: 311-316.
- Begemann, F., Ludwig, K.R., Lugmair, G.W., Min, K., Nyquist, L.E., Patchett, P.J., Renne, P.R., Shih, C.-Y., Villa, I.M. et Walker, R.J. 2001. Call for an improved set of decay constants for geochronological use. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, **65**: 111-121.
- Bilodeau, R.C. et Haugen, H.K. 2000. Experimental studies of Os: Observation of a bound-bound electric dipole transition in an atomic negative ion. *Physical Review Letter*, **85**: 534-537.
- Birck, J.L., Barman, M.R. et Capmas, F. 1997. Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples. *Geostandards Newsletter*, **21**: 19-27.
- Bonini, W.E. 1982. Workshop on magmatic processes of early planetary crusts: magma oceans and stratiform layered intrusions. In Walker, D., and McCallum I. S. (eds.) *Lunar and Planetary Institute, Houston, TX, LPI Technical Report 82-01*, 53-55.

- Borisov, A. et Palme, H. 2000. Solubilities of noble metals in Fe-containing silicate melts as derived from experiments in Fe-free systems. *American Mineralogist*, **85**: 1665-1673.
- Borisov, A. and Walker, R. J. 2000. Os solubility in silicate melts: New efforts and results. *American Mineralogist*, **85**: 912-917.
- Boudreau, A.E. 1999. Fluid fluxing of cumulates: the JM reef and associated rocks of the Stillwater Complex, Montana. *Journal of Petrology*, **40**: 755-772.
- Boudreau, A.E. 2008. Modeling the Merensky Reef, Bushveld Complex, Republic of South Africa. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **156**: 431-437.
- Boudreau, A.E. et McCallum, I.S. 1989. Investigations of the Stillwater Complex: Part V. Apatites as indicators of evolving fluid composition. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **102**: 138-153.
- Boudreau, A.E. et McCallum, I.S. 1992. Concentration of platinum-group elements by magmatic fluids in layered intrusions. *Economic Geology*, **87**: 1830-1848.
- Boudreau, A.E. et Meurer, W.P. 1999. Chromatographic separation of the platinum-group elements, gold, base metals and sulfur during degassing of a compacting and solidifying igneous crystal pile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **134**: 174-185.
- Brandon, A.D., Norman, M.D., Walker, R.J. et Morgan, J.W. 1999.  $^{186}\text{Os}$ – $^{187}\text{Os}$  systematics of Hawaiian picrites. *Earth and Planetary Science Letter*, **174**: 25–42.
- Brearley, M. et Scarfe, C.M. 1986. Dissolution Rates of Upper Mantle Minerals in an Alkali Basalt Melt at High Pressure: An Experimental Study and Implications for Ultramafic Xenolith Survival. *Journal of Petrology*, **27**: 1157-1182.

- Brenan, J.M. 2008. Re-Os fractionation by sulfide melt-silicate melt partitioning: A new spin. *Chemical Geology*, **248**: 140-165.
- Brenan, J.M., Finnigan, C.F., McDonough, W.F. et Homolova, V. 2012. Experimental constraints on the partitioning of Ru, Rh, Ir, Pt and Pd between chromite and silicate melt: the importance of ferric iron. *Chemical Geology*, **302**: 16-32.
- Burgath, K.P. et Mohr, M. 1986. Chromitites and platinum-group minerals in the Meratus-Bobaris ophiolite zone, south-east Borneo. *Metallogeny of Basic and Ultrabasic Rocks*, 333-349.
- Cabri, L.J. 2002. The platinum-group minerals. *The Geology, Geochemistry, Mineralogy, and Mineral Beneficiation of the Platinum-Group Elements*. Edited by L.J. Cabri. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Special Volume **54**, 13-129.
- Campbell, I.H., Naldrett, A.J. et Roeder, P.L. 1979. Nickel activity in silicate liquids: some preliminary results. *The Canadian Mineralogist*, **17**: 495-505.
- Carlson, R.W. et Irving, A.J. 1994. Depletion and enrichment history of subcontinental lithospheric mantle: an Os, Sr, Nd and Pb isotopic study of ultramafic xenoliths from the northwestern Wyoming Craton. *Earth and Planetary Science Letters*, **126**: 457-472.
- Cawthorn, R.G. et Walraven, F. 1998. Emplacement and crystallization time for the Bushveld Complex. *Journal of Petrology*, **39**: 1669-1687.
- Cawthorn, R.G., Barnes, S.-J., Ballhaus, C. et Malich, K.N. 2005. Platinum Group Element, chromium and vanadium deposits in mafic and ultramafic rocks. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*. 215-249.
- Cohen, A.S. et Waters, F.G. 1996. Separation of osmium from geological materials by solvent extraction for analysis by thermal ionisation mass spectrometry. *Analytical Chimical Acta*, **332**: 269-275.



- Constantinides, C. C., Kingston, G. A. et Fisher, P. C. 1980. The occurrence of platinum group minerals in the chromitites of the Kokkinorotsos chrome mine, International Ophiolite Symposium, Cyprus 1979. Panayiotou A, 93-101.
- Coggon, J. A., Luguet, A., Fonseca, R. O., Lorand, J. P., Heuser, A. et Appel, P. W. 2015. Understanding Re–Os systematics and model ages in metamorphosed Archean ultramafic rocks: A single mineral to whole-rock investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **167**: 205-240.
- Cooper, R.W. 1997. Magmatic unconformities and stratigraphic relations in the Peridotite zone, Stillwater Complex, Montana. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **34** : 407-425.
- Corrivaux, L. 1989. Étude des gîtes de chrome-platine du canton de Coleraine, Estrie. Université du Québec à Montréal. 190p
- Corrivaux, L. et Laflamme, J. G. 1990. Minéralogie des éléments du groupe du platine dans les chromitites de l'ophiolite de Thetford Mines, Québec. *Canadian Mineralogist*, **28**: 579-595.
- Craig, J.R. 1973. Pyrite-Pentlandite assemblage and other low temperature relations in the Fe-Ni-S system. *American Journal of Science*, **273-A**: 496-510.
- Craig, J.R. et Kullerud, G. 1969. Phase relations in the Cu-Fe-Ni-S system and their application to magmatic ore deposits. *Economic Geology Monograph*, **4**: 344-358.
- Creaser, R.A., Papanastassiou, D.A. et Wasserburg, G.J. 1991. Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium and iridium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**: 397-401.
- Crocket, J. H. 1979. Platinum. Group Elements in mafic and ultramafic rocks: A survey. *Canadian Mineralogist*, **17**: 391-402

- Crocket, J.H. 2002. Platinum-group elements in basalts from Maui, Hawai'i: Low abundances in Alkali basalts. *Canadian Mineralogist*, **40**: 595-609.
- DePaolo, D.J. et Wasserburg, G.J. 1979. Sm-Nd age of the Stillwater Complex and the mantle evolution curve for neodymium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**: 999-1008.
- Distler, V.V., Kryachko, V.V. et Yudovskaya, M.A. 2008. Ore petrology of chromite-PGE mineralization in the Kempirsai ophiolite complex. *Mineralogy and Petrology*, **92**: 31-58.
- Duran, C.J., Barnes, S.-J. et Corkery, J.T. 2015. Chalcophile and platinum-group element distribution in pyrites from the sulfide-rich pods of the Lac des Iles Pd deposits, Western Ontario, Canada: Implications for post-cumulus re-equilibration of the ore and the use of pyrite compositions in exploration. *Journal Geochemical Exploration*, **158**: 223-242.
- Eales, H.V. 2000. Implications of the chromium budget of the Wester Limb of the Bushveld Complex. *South African Journal of Geology*, **103**: 141-150.
- El Ghorfi, M., Melcher, F., Oberthür, T., Boukhari, A.E., Maacha, L., Maddi, A. et Mhaili, M. 2008. Platinum group minerals in podiform chromitites of the Bou Azzer ophiolite, Anti Atlas, Central Morocco. *Mineralogy and Petrology*, **92**: 59-80.
- Ertel, W., O'Neill, H. St. C., Sylvester, P. J. et Dingwell, D. B. 1999. Solubilities of Pt and Rh in haplobasaltic silicate melt at 1300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63** : 2439-2449.
- Esser, B.K. et Turekian, K.K. 1988. Accretion rate of extraterrestrial particles determined from osmium isotope systematics of Pacific pelagic clay and manganese nodules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**: 1383-1388.

- Esser, B.K. et Turekian, K.K. 1993. The osmium isotopic composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**: 3093-3104.
- Ferrario, A. et Garuti, G. 1990. Platinum-group mineral inclusions in chromitites of the Finero mafic-ultramafic complex (Ivrea-Zone, Italy). *Mineralogy and Petrology*, **41**: 125-143.
- Finnigan, C.S., Brenan, J.M., Mungall, J.E. et McDonough, W.F. 2008. Experiments and models bearing on the role of chromite as a collector of platinum group minerals by local reduction. *Journal of Petrology*, **49**: 1647-1665.
- Fisk, M.R. 1986. Basalt magma interaction with harzburgite and the formation of high-magnesium andesites. *Geophysical Research Letter*, **13**: 467-470.
- Fonseca, R.O., Campbell, I.H., O'Neill, H.S. C. et Allen, C.M. 2009. Solubility of Pt in sulphide mattes: implications for the genesis of PGE-rich horizons in layered intrusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**: 5764-5777.
- Foose, M.P. et Nicholson, S.W. 1990. Sulfide inclusions within the B chromitite, Stillwater Complex, Montana., US Geological Survey, 1974, 20p.
- Forien, M., Tremblay, J., Barnes, S.J., Burgisser, A., Pagé, P. 2015. The Role of Viscous Particle Segregation in Forming Chromite Layers from Slumped Crystal Slurries: Insights from Analogue Experiments. *Journal of Petrology*, **56**: 2425-2444.
- Garuti, G. et Zaccarini, F. 1997. In situ alteration of platinum-group minerals at low temperature: evidence from serpentinized and weathered chromitite of the Vourinos Complex, Greece. *Canadian Mineralogist*, **35** : 611-626.
- Garuti, G., Zaccarini, F. et Economou-Eliopoulos, M. 1999a. Paragenesis and composition of laurite from chromitites of Othrys (Greece): implications for Os-Ru fractionation in ophiolitic upper mantle of the Balkan peninsula. *Mineralium Deposita*, **34** : 312-319.

- Garuti, G., Zaccarini, F., Moloshag, V. et Alimov, V. 1999b. Platinum Group Minerals as indicators of sulfur fugacity in ophiolitic upper mantle: an example from chromitites of the Ray-Iz Ultramafic Complex. Polar Urals. Russia. *Canadian Mineralogist*, **37**: 1099-1115.
- Gervilla, F., Proenza, J.A., Frei, R., González-Jiménez, J.M., Garrido, C.J., Melgarejo, J.C. et Lavaut, W. 2005. Distribution of platinum-group elements and Os isotopes in chromite ores from Mayarí-Baracoa Ophiolitic Belt (eastern Cuba). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **150**: 589-607.
- Gijbels, R.H., Millard, H.T., Desborough, G.A. et Bartel, A.J. 1974. Osmium, ruthenium, iridium and uranium in silicates and chromite from the eastern Bushveld Complex, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**: 319-337.
- Godel, B. et Barnes, S.-J. 2008. Platinum-group elements in sulfide minerals and the whole rocks of the J-M Reef (Stillwater Complex): Implication for the formation of the reef. *Chemical Geology*, **248**, 272–294.
- Goldschmidt, V.M. 1937. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937. *Journal of Chemical Society*. 655-673.
- González-Jiménez, J.M., Gervilla, F., Proenza, J.A., Kerestedjian, T., Augé, T. et Bailly, L. 2009. Zoning of laurite (RuS<sub>2</sub>)–erlichmanite (OsS<sub>2</sub>): implications for the origin of PGM in ophiolite chromitites. *European Journal of Mineralogy*, **21**: 419-432.
- González-Jiménez, J.M., Gervilla, F., Griffin, W.L., Proenza, J.A., Augé, T., O'Reilly, S.Y. et Pearson, N.J. 2012. Os-isotope variability within sulfides from podiform chromitites. *Chemical Geology*, **291**: 224-235.

- González-Jiménez, J.M., Marchesi, C., Griffin, W.L., Gutiérrez-Narbona, R., Lorand, J.P., O'Reilly, S.Y., Garrido, C.J., Gervilla, F., Pearson, N.J. et Hidas, K. 2013. Transfer of Os isotopic signatures from peridotite to chromitite in the subcontinental mantle: Insights from in situ analysis of platinum-group and base-metal minerals (Ojén peridotite massif, southern Spain). *Lithos*, **164**: 74-85.
- González-Jiménez, J.M., Griffin, W.L., Gervilla, F., Proenza, J.A., O'Reilly, S.Y. et Pearson, N.J. 2014. Chromitites in ophiolites: How, where, when, why? Part I. A review and new ideas on the origin and significance of platinum-group minerals. *Lithos*, **189**: 127-139.
- Gornostayev, S.S., Laajoki, K. et Leinonen, O. 2000. The platinum-group minerals in the Kemi chromite deposit, Finland: a case study of the Elijärvi ore body, in: GEODE-Fennoscandian Shield Workshop, Gällivare-Kiruna, Sweden. 16-22.
- Govindaraju, K. 1995. 1995 Working values with confidence limits for twenty-six CRPG, ANRT and IWG-GIT geostandards. *Geostandards Newsletter*, **19**: 1-32
- Gramlich, J.W., Murphy, T.J., Garner, E.L. et Shields, W.R. 1973. Absolute isotopic abundance ratio and atomic weight of a reference sample of rhenium. *Journal of Research of NBS, Section A: Physics and Chemistry*, **77**: 691-698.
- Grégoire, D.C., 1990. Sample introduction techniques for the determination of osmium isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **62**: 141–146.
- Grieco, G., Diella, V., Chaplygina, N.L. et Savelieva, G.N. 2007. Platinum group elements zoning and mineralogy of chromitites from the cumulate sequence of the Nurali massif (Southern Urals, Russia). *Ore Geology Reviews*, **30**: 257-276.

- Griffin, W.L., Spetsius, Z.V., Pearson, N.J. et O'Reilly, S.Y. 2002. In situ Re-Os analysis of sulfide inclusions in kimberlitic olivine: New constraints on depletion events in the Siberian lithospheric mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **3**: 1-25.
- Hanley, J.J., Mungall, J.E., Pettke, T., Spooner, E.T.C. et Bray, C.J. 2008. Fluid and halide melt inclusions of magmatic origin in the Ultramafic and Lower Banded Series, Stillwater Complex, Montana, USA. *Journal of Petrology*. **49**: 1133–1160.
- Harris, D.C. et Nickel, E.H. 1972. Pentlandite compositions and associations in some mineral deposits. *Canadian Mineralogist*, **11**: 861–878.
- Hart, S.R. et Kinloch, E.D. 1989. Osmium isotope systematics in Witwatersrand and Bushveld ore deposits. *Economic Geology*, **84**: 1651-1655.
- Hassler, D.R., Peucker-Ehrenbrink, B. et Ravizza, G.E. 2000. Rapid determination of Os isotopic composition by sparging OsO<sub>4</sub> into a magnetic-sector ICP-MS. *Chemical Geology*, **166**: 1–14.
- Hattori, K. 2002. A review of rhenium–osmium isotope geochemistry of platinum-group minerals and platinum mineralization. *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements*. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, **54**: 251-271.
- Hattori, K. et Hart, S.R. 1991. Osmium-isotope ratios of platinum group mineral associated with ultramafic inclusions; Os isotopic evolution of the oceanic mantle. *Earth and Planetary Science Letter*, 499-514.
- Herr, W., Hoffmeister, W., Hirt, B., Geiss, J. et Houtermans, F.G. 1961. Dating of iron meteorites by the Re-Os method. *Zeitschrift zur Naturforschung*, **16**: 1053-1058.
- Hill, R.E.T. 1984. Experimental study of phase relations at 600 C in a portion of the Fe-Ni-Cu-S system and its application to natural sulphide assemblages. *Sulfide deposits in*

- mafic and ultramafic rocks: Institute of Mining and Metallurgy Special Publication, 14-21.
- Hirata, T., Akagi, T., Shimizu, H. et Masuda, A. 1989. Determination of Osmium and Osmium Isotope Ratios by Microelectrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **61**: 2263-2266.
- Hirt, B., Herr, W. et Hoffmeister, W. 1963. Age determinations by the rhenium-osmium method. *Radioactive Dating* 35-43.
- Hoffman, E.L., Naldrett, A.J., Van Loon, J.C., Hancock, R.G. V et Manson, A. 1978. The determination of all the platinum group elements and gold in rocks and ore by neutron activation analysis after preconcentration by a nickel sulphide fire-assay technique on large samples. *Analytical Chemistry Acta*, **102**: 157–166.
- Holwell, D.A. et McDonald, I. 2007. Distribution of platinum-group elements in the Platreef at Overysel, northern Bushveld Complex: A combined PGM and LA-ICP-MS study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **154**: 171–190.
- Horan, M. F., Morgan, J. W., Walker, R. J. et Cooper, R. W. 2001. Re–Os isotopic constraints on magma mixing in the Peridotite Zone of the Stillwater Complex, Montana, USA. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **141**: 446-457.
- Huhma, A. et Huhma, M., 1970. Contribution to the geology and geochemistry of the Outokumpu region. *Bulletin Geological Society of Finland*. **42**: 57–88.
- Irvine, T.N. 1975. Crystallization sequences in the Muskox intrusion and other layered intrusions—II. Origin of chromitite layers and similar deposits of other magmatic ores. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **39**: 991-1020.
- Irvine, T.N. 1977. Origin of chromitite layers in the Muskox intrusion and other stratiform intrusions: A new interpretation. *Geology*, **5**: 273-277.

- Jackson, E.D. 1961. Primary textures and mineral associations in the ultramafic zone of the Stillwater Complex, Montana. Geological Survey Professional Paper, **358**: 106p.
- Jackson, E.D. 1969. Chemical variation in coexisting chromite and olivine in chromitite zones of the Stillwater Complex. Economic Geology Monograph, **4**: 41–71.
- Jackson, E.D. 1970. The cyclic unit in layered intrusions—a comparison of repetitive stratigraphy in the ultramafic parts of the Stillwater, Muskox, Great Dyke, and Bushveld Complexes. Geological Society of South Africa Special Publication, **1**: 391-424.
- Junge, M., Wirth, R., Oberthür, T., Melcher, F., Schreiber, A. 2014. Mineralogical siting of platinum-group elements in pentlandite from the Bushveld Complex, South African Mineral Deposita, **50**: 41-54.
- Kapsiotis, A., Grammatikopoulos, T.A., Tsikouras, B., Hatzipanagiotou, K., Zaccarini, F. et Garuti, G. 2009. Chromian spinel composition and platinum-group element mineralogy of chromitites from the Milia area, Pindos ophiolite complex, Greece. Canadian Mineralogist, **47**: 1037-1056.
- Keays, R.R. 1995. The role of komatiitic and picritic magmatism and S-saturation in the formation of ore deposits. Lithos, **34**: 1-18.
- Kinnaird, J. A., Kruger, F. J., Nex, P. A. M., et Cawthorn, R. G. 2002. Chromitite formation—a key to understanding processes of platinum enrichment. Applied Earth Science, **111**: 23-35.
- Kobayashi, K. 1976. Optical and EPR Studies of Redox Interactions of Polyvalent Ions (Cr, Cu). Journal of the American Ceramic Society, **59**: 9-11.
- Kouvo, O., Huhma, M., & Vuorelainen, Y. 1959. A natural cobalt analogue of pentlandite. American Mineralogist, **44**: 897-900.



- Krähenbühl, U., Geissbühler, M., Bühler, F., Eberhardt, P. et Finnegan, D.L. 1992. Osmium isotopes in the aerosols of the mantle volcano Mauna Loa. *Earth and Planetary Science Letter*, **110**: 95-98.
- Lambert, D.D., Morgan, J.W., Walker, R.J., Shirey, S.B., Carlson, R.W., Zientek, M.L. et Koski, M.S. 1989. Rhenium-osmium and samarium-neodymium isotopic systematics of the Stillwater Complex. *Science*, **244**: 1169-1174.
- Lambert, D.D., Walker, R.J., Morgan, J.W., Shirey, S.B., Carlson, R.W., Zientek, M.L., Lipin, B.R., Koski, M.S. et Cooper, R.L. 1994. Re—Os and Sm—Nd Isotope Geochemistry of the Stillwater Complex, Montana: Implications for the Petrogenesis of the JM Reef. *Journal of Petrology*, **35**: 1717–1753.
- Landry, R.J., Fournier, J.T. et Young, C.G. 1967. Electron spin resonance and optical absorption studies of  $\text{Cr}^{3+}$  in a phosphate glass. *Journal of Chemical Physics*, **46**: 1285-1290.
- Legendre, O. et Augé, T. 1986. Mineralogy of platinum-group mineral inclusions in chromitites from different ophiolitic complexes. *Metallogeny of basic and ultrabasic rocks*, 361-372.
- Li, J., Zhao, P., Liu, J., Wang, X., Yang, A.Y., Wang, G. et Xu, J. 2015. Reassessment of Hydrofluoric acid desilicification in the Carius tube digestion technique for Re—Os isotopic determination in geological samples. *Geostandards Geoanalytical Research*, **39**: 17-30.
- Lindahl, I. 1973. Cobalt pentlandite from Kongsfjell, Nordland and Birtavarre, Northern Troms. *Norges. Geologiske Undersøkelse*, **294**: 9-19.

- Lipin, B.R. 1993. Pressure increases, the formation of chromite seams, and the development of the ultramafic series in the Stillwater Complex, Montana. *Journal of Petrology*, **34**: 955-976.
- Locmelis, M., Pearson, N.J., Barnes, S.J., et Fiorentini, M.L. 2011. Ruthenium in komatiitic chromite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**: 3645-3661.
- Longhi, J., Wooden, J.L. et Coppinger, K.D. 1983. The petrology of high-MG dikes from the Beartooth Mountains, Montana: A search for the parent magma of the Stillwater Complex. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, **88**: S01.
- Luck, J.-M. et Allègre, C.J. 1982. The study of molybdenites through the  $^{187}\text{Re}$ - $^{187}\text{Os}$  chronometer. *Earth and Planetary Science Letter*, **61**: 291-296.
- Luck, J.-M. et Allègre, C.J., 1983.  $^{187}\text{Re}$ - $^{187}\text{Os}$  systematics in meteorites and cosmochemical consequences. *Nature*, **302**: 130-132
- Luck, J.-M. et Allègre, C.J. 1984.  $^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$  investigation in sulfide from Cape Smith komatiite. *Earth and Planetary Science Letter*, **68**: 205-208.
- Luck, J.-M. et Allegre, C.J. 1991. Osmium isotopes in ophiolites. *Earth and Planetary Science Letter*, **107**: 406-415.
- Luck, J.M. et Turekian, K.K., 1983. Osmium-187/Osmium-186 in manganese nodules and the Cretaceous-Tertiary boundary. *Science*, **222**: 613-615.
- Luck, J.-M., Birck, J.-L. et Allègre, C.J. 1980.  $^{187}\text{Re}$ - $^{187}\text{Os}$  systematics in meteorites: early chronology of the Solar System and age of the Galaxy. *Nature*, **283**: 256-259
- Luguet, A., Shirey, S.B., Lorand, J.P., Horan, M.F. et Carlson, R.W. 2007. Residual platinum-group minerals from highly depleted harzburgites of the Lherz massif (France) and their role in HSE fractionation of the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**: 3082-3097.

- Maier, W.D., Prichard, H.M., Fisher, P.C. et Barnes, S.-J. 1999. Compositional variation of laurite at Union Section in the western Bushveld Complex. *South African Journal of Geology*, **102**: 286-292.
- Maier, W.D., Barnes, S.-J. et Groves, D.I. 2013. The Bushveld Complex, South Africa: formation of platinum–palladium, chrome-and vanadium-rich layers via hydrodynamic sorting of a mobilized cumulate slurry in a large, relatively slowly cooling, subsiding magma chamber. *Mineralium Deposita*, **48**: 1-56.
- Malitch, K.N. 2004. Osmium isotope constraints on contrasting sources and prolonged melting in the Proterozoic upper mantle: evidence from ophiolitic Ru–Os sulfides and Ru–Os–Ir alloys. *Chemical Geology*, **208**: 157-173.
- Malitch, K.N., Melcher, F. et Mühlhans, H. 2001. Palladium and gold mineralization in podiform chromitite at Kraubath, Austria. *Mineralogy and Petrology*, **73**: 247-277.
- Malitch, K.N., Junk, S.A., Thalhammer, O.A., Melcher, F., Knauf, V.V., Pernicka, E. et Stumpfl, E.F. 2003a. Laurite and ruarsite from podiform chromitites at Kraubath and Hochgrössen, Austria: new insights from osmium isotopes. *Canadian Mineralogist*, **41**: 331-352.
- Malitch, K.N., Thalhammer, O.A., Knauf, V.V. et Melcher, F. 2003b. Diversity of platinum-group mineral assemblages in banded and podiform chromitite from the Kraubath ultramafic massif, Austria: evidence for an ophiolitic transition zone?. *Mineralium Deposita*, **38**: 282-297.
- Mallmann, G. et O'Neill, H. S. C. 2007. The effect of oxygen fugacity on the partitioning of Re between crystals and silicate melt during mantle melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**: 2837-2857.

- Mann, E.L., Lipin, B.R., Page, N.J., Foose, M.P. et Loferski, P.J. 1985. Guide to the Stillwater Complex exposed in the West Fork area. The Stillwater Complex, Montana: geology and guide, Butte, Montana. Montana Bureau of Mines and Geology, 231-246.
- Marcantonio, F., Zindler, A., Reisberg, L. et Mathez, E.A. 1993. Re-Os isotopic systematics in chromitites from the Stillwater Complex, Montana, USA. *Geochimica et cosmochimica acta*, **57**: 4029-4037.
- Marchesi, C., González-Jiménez, J.M., Gervilla, F., Garrido, C.J., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Proenza, J.A. et Pearson, N.J. 2011. In situ Re–Os isotopic analysis of platinum-group minerals from the Mayarí-Cristal ophiolitic massif (Mayarí-Baracoa Ophiolitic Belt, eastern Cuba): implications for the origin of Os-isotope heterogeneities in podiform chromitites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **161**: 977-990.
- Maréchal, C.N., Télouk, P. et Albarède, F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, **156**: 251-273.
- Martin, C. E. 1989. Re-Os isotopic investigation of the Stillwater Complex, Montana. *Earth and Planetary Science Letters*, **93**: 336-344.
- Martin, C.E., Esser, B.K. et Turekian, K.K., 1991. Re-Os isotopic constraints on the formation of mantle and crustal reservoirs. *Australian Journal of Earth Science*, **38**: 569-576.
- McCallum, I.S. 1996. The Stillwater complex. *Developments in Petrology*, **15**: 441-483.
- McCallum, I.S. 2002. The Stillwater Complex: A review of the geology. Stillwater Complex, Geol. Geochemistry, The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements. Edited by LJ Cabri. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 1-25

- McCallum, I.S., Raedeke, L.D. et Mathez, E.A. 1980. Investigations of the Stillwater Complex: Part I. Stratigraphy and structure of the banded zone. *American Journal of Science*, **280**: 59-87.
- McCandless, T.E. et Ruiz, J. 1991. Osmium isotopes and crustal sources for platinum-group mineralization in the Bushveld Complex, South Africa. *Geology*, **19**: 1225-1228.
- McCandless, T.E., Ruiz, J., Adair, B.I. et Freydier, C. 1999. Re-Os isotope and Pd/Ru variations in chromitites from the Critical Zone, Bushveld Complex, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**: 911-923.
- McDonough, W.F. et Sun, S. 1995. The composition of the earth. *Chemical Geology*, **120**: 223-253.
- Meisel, T. et Moser, J., 2004. Reference materials for geochemical PGE analysis: New analytical data for Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt and Re by isotope dilution ICP-MS in 11 geological reference materials. *Chemical Geology*. **208**: 319-338.
- Meisel, T., Moser, J., Fellner, N., Wegscheider, W. et Schoenberg, R. 2001. Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion. *Analyst*, **126**: 322-328.
- Melcher, F., Grum, W., Simon, G., Thalhammer, T.V. et Stumpfl, E.F. 1997. Petrogenesis of the ophiolitic giant chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: a study of solid and fluid inclusions in chromite. *Journal of Petrology*, **38**: 1419-1458.
- Misra, K. et Fleet, M.E. 1973. The chemical compositions of synthetic and natural pentlandite assemblages. *Economic Geology*, **68**: 518-539.
- Mitchell, R.H. et Keays, R.R., 1981. Abundance and distribution of gold, palladium and iridium in some spinel and garnet lherzolites: implications for the nature and origin of

- precious metal-rich intergranular components in the upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**: 2425-2435-2433-2442.
- Mondal, S.K. et Mathez, E.A. 2007. Origin of the UG2 chromitite layer, Bushveld Complex. *Journal of Petrology*, **48**: 495-510.
- Morcelli, C.P.R., Figueiredo, A.M.G., Enzweiler, J., Sarkis, J.E.S., Jorge, A.P.S. et Kakazu, M. 2004. Determination of Platinum-Group Elements in Geological Reference Materials by High Resolution-ICP-MS after Nickel Sulfide Fire-Assay Collection and Te Co-Precipitation. *Geostandards Geoanalytical Research*, **28**: 305-310.
- Morgan, J.W. et Walker, R.J. 1989. Isotopic determinations of rhenium and osmium in meteorites by using fusion, distillation and ion-exchange separations. *Analytical Chimica Acta*, **222**: 291-300.
- Mueller, P. A., Wooden, J. L., Henry, D. J. et Bowes, D. R. 1985. Archean crustal evolution of the eastern Beartooth Mountains, Montana and Wyoming. In *The Stillwater Complex, Montana: geology and guide*, Butte, Montana. Montana Bureau of Mines and Geology Special Publication, 9-20.
- Mungall, J.E. 2005. Magmatic geochemistry of the platinum-group elements. *Exploration for platinum-group element deposits*, **35**: 1-34.
- Murck, B.W. et Campbell, I.H. 1986. The effects of temperature, oxygen fugacity and melt composition on the behaviour of chromium in basic and ultrabasic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**: 1871-1887.
- Naldrett, A.J., Kinnaird, J., Wilson, A., Yudovskaya, M., McQuade, S., Chunnett, G. et Stanley, C. 2009. Chromite composition and PGE content of Bushveld chromitites: Part 1—the Lower and Middle Groups. *Applied Earth Science: Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy: Section B*, **118**: 131-161.

- Naldrett, A.J., Wilson, A., Kinnaird, J. et Chunnett, G. 2009. PGE tenor and metal ratios within and below the Merensky Reef, Bushveld Complex: implications for its genesis. *Journal of Petrology*, **50**: 625-659.
- Naldrett, A.J., Wilson, A., Kinnaird, J., Yudovskaya, M. et Chunnett, G. 2012. The origin of chromitites and related PGE mineralization in the Bushveld Complex: new mineralogical and petrological constraints. *Mineralium Deposita*, **47**: 209-232.
- Nier, A.O. 1937. The isotopic constitution of osmium. *Physical Review*, **52**: 885.
- Nowell, G.M., Luguet, A., Pearson, D.G. et Horstwood, M.S.A. 2008. Precise and accurate  $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  and  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  measurements by multi-collector plasma ionisation mass spectrometry (MC-ICP-MS) part I: Solution analyses. *Chemical Geology*, **248**: 363-393.
- Nowell, G., Pearson, D., Parman, S., Luguet, A., Hanski, E., 2008. Precise and accurate  $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  and  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  measurements by Multi-collector Plasma Ionisation Mass Spectrometry, part II: Laser ablation and its application to single-grain Pt-Os and Re-Os geochronology. *Chemical Geology*, **248**: 394–426.
- O'Driscoll, B., Emeleus, C.H., Donaldson, C.H. et Daly, J.S. 2010. Cr-spinel seam petrogenesis in the rum layered suite, NWScotland: Cumulate assimilation and in situ crystallization in a deforming crystal mush. *Journal of Petrology*, **51**: 1171–1201.
- O'Driscoll, B., Day, J.M.D., Walker, R.J., Daly, J.S., McDonough, W.F. et Piccoli, P.M. 2012. Chemical heterogeneity in the upper mantle recorded by peridotites and chromitites from the Shetland Ophiolite Complex, Scotland. *Earth and Planetary Science Letters*, **333-334**: 226–237.

- O'Hara, M.J., Fry, N. et Prichard, H.M. 2001. Minor Phases as Carriers of Trace Elements in Non-Modal Crystal–Liquid Separation Processes I: Basic Relationships. *Journal of Petrology*, **42**: 1869-1885.
- Oberthür, T. 2002. Platinum-group element mineralization of the Great Dyke, Zimbabwe. The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral beneficiation of Platinum-Group Elements. Edited by LJ Cabri. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 367-387.
- Oberthür, T., Junge, M., Rudashevsky, N., de Meyer, E. et Gutter, P. 2016. Platinum-group minerals in the LG and MG chromitites of the eastern Bushveld Complex, South African Mineral Deposita, **51**: 71-87.
- Ohnenstetter, D., Watkinson, D. H., Jones, P. C. et Talkington, R. W. 1986. Cryptic compositional variation in laurite and enclosing chromite from the Bird River Sill, Manitoba. *Economic Geology*, **81**: 1159-1168.
- Osbahr, I., Oberthür, T., Klemd, R. et Josties, A. 2014. Platinum-group element distribution in base-metal sulfides of the UG2 chromitite, Bushveld Complex, South Africa: a reconnaissance study. *Mineralium Deposita*, **49**: 655-665.
- Page, N. J. 1971. Sulfide minerals in the G and H chromitite zones of the Stillwater Complex, Montana. Geological Survey Professional Paper 694, 26p
- Page, N. J. 1977. Stillwater Complex, Montana; rock succession, metamorphism and structure of the complex and adjacent rocks. Geological Survey Professional Paper 999, 79p.
- Page, N. J. et Zientek, M. L. 1985. Geologic and structural setting of the Stillwater Complex. The Stillwater Complex. Montana Bureau of Mines and Geology, Special Publication, 1-9.



- Pagé, P. et Barnes, S.-J. 2016. The influence of chromite on osmium, iridium, ruthenium and rhodium distribution during early magmatic processes. *Chemical Geology*, **420**: 51-68.
- Pagé, P., Barnes, S.-J., Bédard, J.H. et Zientek, M.L. 2012. In situ determination of Os, Ir, and Ru in chromites formed from komatiite, tholeiite and boninite magmas: implications for chromite control of Os, Ir and Ru during partial melting and crystal fractionation. *Chemical Geology*, **302**: 3-15.
- Palme, H. et O'Neill, H.S.C. 2004. Cosmochemical estimates of Mantle Composition, in: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 1-38.
- Papp, J.F. 2012 Chromium-US Geological Survey-2012 Yearbook 22p.
- Papp, J.F. 2014 Mineral Commodity Summaries, US Geological Survey, February 2014 pp42-43.
- Park, J.W., Campbell, I.H. et Eggins, S.M. 2012. Enrichment of Rh, Ru, Ir and Os in Cr spinels from oxidized magmas: evidence from the Ambae volcano, Vanuatu. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **78**: 28-50.
- Pearson, D.G. et Woodland, S.J. 2000. Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re-Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS. *Chemical Geology*, **165**: 87–107.
- Pearson, N.J., Alard, O., Griffin, W.L., Jackson, S.E. et O'Reilly, S.Y. 2002. In situ measurement of Re-Os isotopes in mantle sulfides by laser ablation multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry: analytical methods and preliminary results. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**: 1037-1050.

- Pegram, W.J. et Allègre, C.-J. 1992. Osmium isotopic compositions from oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, **111**: 59-68.
- Peregoedova, A., Barnes, S.J. et Baker, D.R. 2004. The formation of Pt-Ir alloys and Cu-Pd-rich sulfide melts by partial desulfurization of Fe-Ni-Cu sulfides: Results of experiments and implications for natural systems. *Chemical Geology*, **208**: 247-264.
- Peregoedova, A., Barnes, S.-J. et Baker, D.R. 2006. An experimental study of mass transfer of platinum-group elements, gold, nickel and copper in sulfur-dominated vapor at magmatic temperatures. *Chemical Geology*, **235**: 59-75.
- Petruk, W., Harris, D.C. et Stewart, J.M. 1969. Langisite, a new mineral, and the rare minerals cobalt pentlandite, siegenite, parkerite and bravoite from the Langis Mine, Cobalt-Gowganda area, Ontario. *Canadian Mineralogist*, **9**: 597-616.
- Peucker-Ehrenbrink, B. et Jahn, B. 2001. Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations: Loess and the upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics. Geosystems* 2 (10).
- Potts, P.J., Gowing, C.J.B. et Govindaraju, K. 1992. Preparation, homogeneity evaluation and cooperative study of two new chromitite reference sample ChrPt+ and ChrBkg. *Geostandards Newsletter*, **16**: 81-108.
- Premo, W.R., Helz, R.T., Zientek, M.L. et Langston, R.B. 1990. U-Pb and Sm-Nd ages for the Stillwater Complex and its associated sills and dikes, Beartooth Mountains, Montana: Identification of a parent magma?. *Geology*, **18**: 1065-1068.
- Prichard, H.M., Potts, P.J. et Neary, C.R. 1981. Platinum group element minerals in the Unst chromite, Shetland Isles. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section B*, **90**: 186-188.

- Prichard, H.M., Neary, C.R. et Potts, P.J. 1986. Platinum group minerals in the Shetland ophiolite. *Metallogeny of basic and ultrabasic rocks*, 395-414.
- Prichard, H.M., Economou-Eliopoulos, M. et Fisher, P.C. 2008a. Contrasting platinum-group mineral assemblages from two different podiform chromitite localities in the Pindos ophiolite complex, Greece. *Canadian Mineralogist*, **46**: 329-341.
- Prichard, H.M., Neary, C.R., Fisher, P.C. et O'hara, M.J. 2008b. PGE-rich podiform chromitites in the Al 'Ays Ophiolite Complex, Saudi Arabia: an example of critical mantle melting to extract and concentrate PGE. *Economic Geology*, **103**: 1507-1529.
- Prichard, H.M., Barnes, S.-J., Fisher, P.C., Pagé, P., Zientek, M.L., (2016-Accepté). Laurite and associated PGM in the Stillwater chromitites: implications for processes of formation, and comparisons with laurite in the Bushveld and ophiolitic chromitites. *Canadian Mineralogist*.
- Proenza, J.A., Zaccarini, F., Escayola, M., Cávana, C., Schalamuk, A. et Garuti, G. 2008. Composition and textures of chromite and platinum-group minerals in chromitites of the western ophiolitic belt from Pampean Ranges of Córdoba, Argentina. *Ore Geology Reviews*, **33**: 32-48.
- Queffurus, M. et Barnes, S. J. 2015. A review of sulfur to selenium ratios in magmatic nickel–copper and platinum-group element deposits. *Ore Geology Reviews*, **69**: 301-324.
- Raedeke, L.D. et McCallum, I.S., 1984. Investigations in the Stillwater complex: Part II. Petrology and petrogenesis of the ultramafic series. *Journal of Petrology*, **25**: 395-420.
- Ravizza, G. et Turekian, K.K. 1989. Application of the  $^{187}\text{Re}$ - $^{187}\text{Os}$  system to black shale geochronometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**: 3257-3262.

- Ravizza, G. et Turekian, K.K. 1992. The osmium isotopic composition of organic-rich marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, **110**: 1-6.
- Ravizza, G. et Pyle, D. 1997. PGE and Os isotopic analyses of single sample aliquots with NiS fire assay preconcentration. *Chemical Geology*, **141**: 251-268.
- Reisberg, L. et Meisel, T. 2002. The Re-Os Isotopic System: A Review of Analytical Techniques. *Geostandard Geoanalytical Research*. **26**: 249–267.
- Reisberg, L.C., Allègre, C.J. et Luck, J.-M., 1991. The Re-Os systematics of the Ronda ultramafic complex of Southern Spain. *Earth and Planetary Science Letters*, **105**: 196-213.
- Righter, K., Campbell, A.J., Humayun, M. et Hervig, R.L. 2004. Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir, and Au between Cr-bearing spinel, olivine, pyroxene and silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**: 867-880.
- Riley, J.E. 1977. Appraisal of structure-composition relationships *Atoms Fe* **41**: 345–349.
- Ripley, E.M., Park, Y.R., Lambert, D.D. et Frick, L.R. 2001. Re-Os isotopic variations in carbonaceous pelites hosting the Duluth Complex: Implications for metamorphic and metasomatic processes associated with mafic magma chambers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**: 2965-2978.
- Roeder, P.L. et Reynolds, I. 1991. Crystallization of chromite and chromium solubility in basaltic melts. *Journal of Petrology*, **32**: 909-934.
- Roeder, P., Gofton, E. et Thornber, C. 2006. Cotectic proportions of olivine and spinel in olivine-tholeiitic basalt and evaluation of pre-eruptive processes. *Journal of Petrology*, **47**: 883-900.

- Roy-Barman, M. et Allègre, C.J. 1995.  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  in oceanic island basalts: tracing oceanic crust recycling in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **129**: 145-161.
- Rudnick, R.L. et Gao, S. 2004. Composition of Continental Crust, in: *Treatise on Geochemistry*, Holland, H.D. and Turekian, K.K. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, **3**: 1-64.
- Russ, G.P. et Bazan, J.M. 1987. Osmium Isotopic Ratio Measurements by Inductively Coupled Plasma Source-Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **59**: 984-989.
- Savard, D., Barnes, S.-J. et Meisel, T. 2010. Comparison between nickel-sulfur fire assay to co-precipitation and isotope dilution with high-pressure asher acid digestion for the determination of platinum-group elements, rhenium and gold. *Geostandards Geoanalytical Research*, **34**: 281-291.
- Schaefer, B.F., Pearson, D.G., Rogers, N.W. et Barnicoat, A.C. 2010. Re-Os isotope and PGE constraints on the timing and origin of gold mineralisation in the Witwatersrand Basin. *Chemical Geology*, **276**: 88-94.
- Schoenberg, R., Kruger, F.J., Nägler, T.F., Meisel, T. et Kramers, J.D. 1999. PGE enrichment in chromitite layers and the Merensky Reef of the western Bushveld Complex; a Re-Os and Rb-Sr isotope study. *Earth and Planetary Science Letters*, **172**: 49-64.
- Schoenberg, R., Nägler, T.F., Gnos, E., Kramers, J.D. et Kamber, B.S. 2003. The Source of the Great Dyke, Zimbabwe, and Its Tectonic Significance: Evidence from Re-Os Isotopes. *The Journal of geology*, **111**: 565-578.
- Sen, G. et Presnall, D.C. 1984. Liquidus phase relationships on the join anorthite-forsterite-quartz at 10 kbar with applications to basalt petrogenesis. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **85**: 404-408.

- Shen, J.J., Papanastassiou, D.A. et Wasserburg, G.J. 1996. Precise Re-Os determinations and systematics of iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**: 2887-2900.
- Shirey, S.B. et Walker, R.J. 1995. Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis. *Analytical Chemistry*, **34**: 2136-2141.
- Shirey, S.B., et Walker, R.J. 1998. The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature geochemistry. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **26**: 423-500.
- Smoliar, M.I., Walker, R.J. et Morgan, J.W. 1996. Re-Os ages of group IIA, IIIA, IVA, and IVB iron meteorites. *Science*, **271**: 1099-1102.
- Stockman, H. W. et Hlava, P. F. 1984. Platinum-group minerals in alpine chromitites from southwestern Oregon. *Economic Geology*, **79**: 491-508.
- Stribny, B., Wellmer, F. W., Burgath, K. P., Oberthür, T., Tarkian, M. et Pfeiffer, T. 2000. Unconventional PGE occurrences and PGE mineralization in the Great Dyke: metallogenic and economic aspects. *Mineralium Deposita*, **35**: 260-280.
- Talkington, W., Watkinson, D.H., Whittaker, P.J. et Jones, P.C. 1983. Platinum-group-mineral inclusions in chromite from the Bird River Sill, Manitoba. *Mineralium Deposita*, **18**: 245-255.
- Talkington, R.W. et Lipin, B.R. 1986. Platinum-group minerals in chromite seams of the Stillwater Complex, Montana. *Economic Geology*, **81**: 1179-1186.
- Tarkian, M. et Prichard, H.M. 1987. Irarsite-hollingworthite solid-solution series and other associated Ru-, Os-, Ir-, and Rh-bearing PGM's from the Shetland ophiolite complex. *Mineralium Deposita*, **22**: 178-184.

- Tarkian, M., Naidenova, E. et Zhelyaskova-Panayotova, M. 1991. Platinum-group minerals in chromitites from the Eastern Rhodope ultramafic complex, Bulgaria. *Mineralogy and Petrology*, **44**: 73-87.
- Tarkian, M., Economou-Eliopoulos, M. et Eliopoulos, D. G. 1992. Platinum-group minerals and tetraauricupride in ophiolitic rocks of Skyros Island, Greece. *Mineralogy and Petrology*, **47**: 55-66.
- Thalhammer, O. A. R., Prochaska, W. et Mühlhans, H. W. 1990. Solid inclusions in chrome-spinels and platinum group element concentrations from the Hochgrössen and Kraubath Ultramafic Massifs (Austria). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **105**: 66-80.
- Thomson, J.A. 2008. Beneath the Stillwater Complex: Petrology and geochemistry of quartz-plagioclase-cordierite (or garnet)-orthopyroxene-biotite±spinel hornfels, Mountain View area, Montana. *American Mineralogy*, **93**: 438–450.
- Todd, S.G., Keith, D.W., Le Roy, L.W., Schissel, D.J., Mann, E.L. et Irvine, T.N. 1982. The JM platinum-palladium reef of the Stillwater Complex, Montana; I, Stratigraphy and petrology. *Economic Geology*, **77**: 1454-1480.
- Torres-Ruiz, J., Garuti, G., Gazzotti, M., Gervilla, F., et Hach-Ali, P. F. 1996. Platinum-group minerals in chromitites from the Ojen lherzolite massif (Serrania de Ronda, Betic Cordillera, Southern Spain). *Mineralogy and Petrology*, **56**: 25-50.
- Tsoupas, G. et Economou-Eliopoulos, M. 2008. High PGE contents and extremely abundant PGE-minerals hosted in chromitites from the Veria ophiolite complex, northern Greece. *Ore Geology Reviews*, **33**: 3-19.

- Turner, A. R., Wolfgram, D. et Barnes, S.-J. 1985. Geology of the Stillwater County sector of the JM Reef, including the Minneapolis Adit. The Stillwater Complex, Montana: geology and guide, Butte, Montana. Montana Bureau of Mines and Geology, 210-230.
- Uysal, I. 2008. Platinum-group minerals (PGM) and other solid inclusions in the Elbistan–Kahramanmaraş mantle-hosted ophiolitic chromitites, south-eastern Turkey: their petrogenetic significance. *Turkish Journal of Earth Science*, **17**: 729-740.
- Uysal, I., Sadiklar, M. B., Tarkian, M., Karsli, O. et Aydin, F. 2005. Mineralogy and composition of the chromitites and their platinum-group minerals from Ortaca (Muğla-SW Turkey): evidence for ophiolitic chromitite genesis. *Mineralogy and Petrology*, **83**: 219-242.
- Uysal, İ., Tarkian, M., Sadiklar, M. B. et Şen, C. 2007a. Platinum-group-element geochemistry and mineralogy of ophiolitic chromitites from the Kop Mountains, northeastern Turkey. *Canadian Mineralogist*, **45**: 355-377.
- Uysal, I., Zaccarini, F., Garuti, G., Meisel, T., Tarkian, M., Bernhardt, H. J., et Sadiklar, M. B. 2007b. Ophiolitic chromitites from the Kahramanmaras area, southeastern Turkey: their platinum group elements (PGE) geochemistry, mineralogy and Os-isotope signature. *Ophioliti*, **32**: 151-161.
- Uysal, I., Tarkian, M., Sadiklar, M.B., Zaccarini, F., Meisel, T., Garuti, G. et Heidrich, S. 2009. Petrology of Al-and Cr-rich ophiolitic chromitites from the Muğla, SW Turkey: implications from composition of chromite, solid inclusions of platinum-group mineral, silicate, and base-metal mineral, and Os-isotope geochemistry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **158**: 659-674.
- Vaasjoki, O., Hakli, T.A. et Tontti, M. 1974. The effect of cobalt on the thermal stability of pentlandite. *Economic Geology* **69**: 549-551.



- Volborth, A. et Housley, R. M. 1984. A preliminary description of complex graphite, sulphide, arsenide, and platinum group element mineralization in a pegmatoid pyroxenite of the Stillwater complex, Montana, USA. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, **33**: 213-230.
- Völkening, J., Walczyk, T. et Heumann, K.G. 1991. Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **105**: 147-159.
- Von Gruenewaldt, G., Hatton, C.J. et Merkle, R.K.W. 1986. Platinum-group element-chromitite associations in the Bushveld Complex. *Economic Geology*, **81**: 1067-1079.
- Walczyk, T., Hebeda, E.H. et Heumann, K.G., 1991. Osmium isotope ratio measurements by negative thermal ionization mass spectrometry (N-TIMS). *Fresenius. Journal of Analytical Chemistry*, **341**: 537-541.
- Walker, R.J. 1988. Low-Blank Chemical Separation of Rhenium and Osmium from Gram Quantities of Silicate Rock for Measurement by Resonance Ionization Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **60**: 1231-1234.
- Walker, R.J. et Fassett, J.D. 1986. Isotopic measurement of subnanogram quantities of rhenium and osmium by resonance ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **58**: 2923-2927.
- Walker, R.J., Shirey, S.B., Hanson, G.N., Rajamani, V. et Horan, M.F. 1989. Re-Os, Rb-Sr, and O isotopic systematics of the Archean Kolar schist belt, Karnataka, India. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**: 3005-3013.
- Walker, R.J., Echeverria, L.M., Shirey, S.B. et Horan, M.F. 1991. Re—Os isotopic constraints on the origin of volcanic rocks, Gorgona Island, Colombia: Os isotopic

- evidence for ancient heterogeneities in the mantle. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **107**: 150-162.
- Walker, R.J., Morgan, J.W., Beary, E.S., Smoliar, M.I., Czamanske, G.K. et Horan, M.F. 1997. Applications of the  $^{190}\text{Pt}/^{186}\text{Os}$  isotope system to geochemistry and cosmochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**: 4799-4807
- Walker, R.J., Horan, M.F., Morgan, J.W., Becker, H., Grossman, J.N. et Rubin, A.E. 2002. Comparative  $^{187}\text{Re}$ - $^{187}\text{Os}$  systematics of chondrites: Implications regarding early solar system processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**: 4187-4201.
- Wall, C.J., Scoates, J.S., Friedman, R.M., Weis, D.A. et Meurer, W. 2010. Baddeleyite-Zircon Relationships in cumulates of the Archean Stillwater Complex: evidence from U-Pb geochronology and Hf isotope systematics. In *AGU Fall Meeting Abstracts*, **1**: 2309.
- Wall, C.J. et Scoates, J.S. 2016. High-precision U-Pb Zircon-Baddeleyite dating of the JM Reef Platinum Group Element deposit in the Stillwater Complex, Montana (USA). *Economic Geology*, **111**: 771-782.
- Waters, C. et Boudreau, A.E. 1996. A reevaluation of crystal-size distributions in chromite cumulates. *American Mineralogist*, **81**: 1452-1459.
- Wooden, J. L., Czamanske, G. K., et Zientek, M. L. 1991. A lead isotopic study of the Stillwater Complex, Montana: constraints on crustal contamination and source regions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **107**: 80-93.
- Xiong, Y. et Wood, S. A. 2000. Experimental quantification of hydrothermal solubility of platinum-group elements with special reference to porphyry copper environments. *Mineralogy and Petrology*, **68**: 1-28.

- Yu, L.L., Fassett, J.D. et Guthrie, W.F. 2002. Detection limit of isotope dilution mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **74**: 3887–3891.
- Yang, K. et Seccombe, P. K. 1993. Platinum-group minerals in the chromitites from the Great Serpentine Belt, NSW, Australia. *Mineralogy and Petrology*, **47**: 263-286.
- Zaccarini, F., Garuti, G. et Cawthorn, R.G. 2002. Platinum-group minerals in chromitite xenoliths from the Onverwacht and Tweefontein ultramafic pipes, Eastern Bushveld Complex, South Africa. *Canadian Mineralogist*, **40**: 481-497.
- Zaccarini, F., Pushkarev, E.V., Fershtater, G.B. et Garuti, G. 2004. Composition and mineralogy of PGE-rich chromitites in the Nurali lherzolite–gabbro complex, southern Urals, Russia. *Canadian Mineralogist*, **42** : 545-562.
- Zaccarini, F., Proenza, J. A., Ortega-Gutiérrez, F. et Garuti, G. 2005. Platinum group minerals in ophiolitic chromitites from Tehuitzingo (Acatlan complex, southern Mexico): implications for post-magmatic modification. *Mineralogy and Petrology*, **84**: 147-168.
- Zaccarini, F., Pushkarev, E. et Garuti, G. 2008. Platinum-group element mineralogy and geochemistry of chromitite of the Kluchevskoy ophiolite complex, central Urals (Russia). *Ore Geology Reviews*, **33**: 20-30.
- Zientek, M. L., Czamanske, G. K. et Irvine, T. N. 1985. Stratigraphy and nomenclature for the Stillwater Complex. *The Stillwater Complex, Montana: geology and guide*, Butte, Montana. Montana Bureau of Mines and Geology, Special Publication, 21-32.
- Zientek, M. L., Cooper, R. W., Corson, S. R. et Geraghty, E. P. 2002. Platinum-group element mineralization in the Stillwater Complex, Montana. *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements*. Edited by LJ Cabri. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 459-481.

## ANNEXES

## ANNEXE 1:LOCALISATION ET DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS

<b>Échantillon</b>	<b>Description</b>	<b>Localisation</b>	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Cr#</b>	<b>%Chr</b>
<b>ST007A</b>	Chromitite	Benbow	40,18	58,99	87,47
<b>ST010B1</b>	Niveaux de chromites à la base de la chromitite B	Benbow	46,65	65,6	73,89
<b>ST010B2</b>	Niveaux de chromites au dessus de B1	Benbow	45,78	63,75	76,8
<b>ST010B3a</b>	Niveaux de chromites au dessus de B2	Benbow	46,38	63,76	81,34
<b>ST010B4</b>	Niveaux de chromites au dessus de B3	Benbow	43,96	60,25	54,3
<b>ST009C</b>	Bloc composé de deux fins lits de la chromitite C	Benbow			
<b>ST005E2</b>	Niveau de chromite situé 2,5 m au dessus de la base de la chromitite E	Benbow	43,73	64,93	53,28
<b>Core-E167</b>	Carotte de Forage	Mountain View	42,13	58,05	22,24
<b>ST011G1</b>	Niveaux de chromites à la base de la chromitite G	Mountain View	46,01	66,69	94,74
<b>ST004G1</b>	Niveaux de chromites à la base de la chromitite G	Benbow	43,23	61,77	74,21
<b>ST004G2</b>	Niveau de chromite situé 40 cm au dessus de G1	Benbow	46,55	65,87	71,82
<b>ST011G2</b>	Niveau de chromites situés 1m au dessus de G1	Mountain View	48,23	68,74	90,76
<b>ST012G'</b>	Chromitite	Mountain View	45,4	63,65	97,31
<b>ST011G3</b>	Niveau de chromites situés 30 cm au dessus de G2	Mountain View	45,45	67,96	83,6
<b>ST004G3</b>	Niveau de chromites situés 60 cm au dessus de G2	Benbow	45,5	65,61	71,06
<b>ST011G4</b>	Niveau de chromites situés 1 m au dessus de G3	Mountain View	44,39	62,95	82,46
<b>ST013H1</b>	Chromitite	Mountain View	45,18	60,92	62,17
<b>ST013H2</b>	Niveau de chromites situés 50 cm au dessus de H1	Mountain View	43,61	59,92	34,57
<b>ST003H</b>	Bloc de chromitite massive	Benbow			
<b>ST014I</b>	chromitite	Mountain View	42,97	59,73	84,23
<b>ST001J1</b>	Niveau inférieur de la chromitite	Benbow	41,16	57,78	89,22
<b>ST001B</b>	Niveau de chromites au dessus de la chromitite J1	Benbow			
<b>ST001J2</b>	Niveau de chromites situé 10 m au dessus de J1	Benbow	40,98	57,88	8,28
<b>ST002K1</b>	Niveau de chromites situé à la base de la chromitite K	Benbow	40,63	59,51	70,97
<b>ST002K2</b>	Niveau de chromites situé 15cm au dessus de K1	Benbow	40,47	59,13	89,91

ANNEXE 2: RÉSULTATS DES ANALYSES RÉALISÉES AU MEB DES SULFURES  
DE MÉTEAUX COMMUNS INTERSTITIELS AUX CHROMITES







	Sulfures	S (Wt%)				Fe (Wt%)				Ni (Wt%)				Cu (Wt%)				Co (Wt%)				S (At%)				Fe (At%)				Ni (At%)				Cu (At%)				Co (At%)																																																																																																																																																																		
Sulfures Ni	ST013H1-R16-Sul2b	37,01	31,36	31,62		n.d.	n.d.	n.d.	51,20	24,91	23,89	n.d.	n.d.	n.d.	49,12	22,61	28,27	n.d.	n.d.	n.d.	49,12	22,61	28,27	n.d.	n.d.	n.d.	47,74	22,99	29,27	n.d.	n.d.	n.d.	52,39	22,35	25,26	n.d.	n.d.	n.d.	46,57	20,05	33,37	n.d.	n.d.	n.d.	50,03	19,30	30,66	n.d.	n.d.	n.d.	49,31	20,87	29,82	n.d.	n.d.	n.d.	48,83	21,05	30,11	n.d.	n.d.	n.d.	48,10	24,35	27,55	n.d.	n.d.	n.d.	47,48	25,25	27,27	n.d.	n.d.	n.d.	57,97	8,76	33,27	n.d.	n.d.	n.d.	49,04	27,47	23,49	n.d.	n.d.	n.d.	43,48	28,39	28,14	n.d.	n.d.	n.d.	44,14	14,73	41,13	n.d.	n.d.	n.d.	40,69	n.d.	59,31	n.d.	n.d.	n.d.	37,01	23,15	39,83	n.d.	n.d.	n.d.	46,10	20,78	33,12	n.d.	n.d.	n.d.	44,36	22,75	32,88	n.d.	n.d.	n.d.	39,51	23,20	37,29	n.d.	n.d.	n.d.	40,01	22,22	37,77	n.d.	n.d.	n.d.	29,18	n.d.	70,82	n.d.	n.d.	n.d.	25,11	n.d.	74,89	n.d.	n.d.	n.d.	31,54	n.d.	68,46	n.d.	n.d.	n.d.	28,37	n.d.	71,63	n.d.	n.d.	n.d.	30,23	n.d.	69,77	n.d.	n.d.	n.d.	22,06	n.d.	77,94	n.d.	n.d.	n.d.	23,88	n.d.	76,12	n.d.	n.d.	n.d.	22,74	n.d.	77,26	n.d.	n.d.	n.d.	21,16	n.d.	78,84	n.d.	n.d.	n.d.	20,52	n.d.	79,48	n.d.	n.d.	n.d.	21,88	n.d.	78,12	n.d.	n.d.	n.d.
	ST013H1-R16-Sul3	35,02	28,08	36,90		n.d.	n.d.	n.d.	49,12	22,61	28,27	n.d.	n.d.	n.d.	47,74	22,99	29,27	n.d.	n.d.	n.d.	52,39	22,35	25,26	n.d.	n.d.	n.d.	46,57	20,05	33,37	n.d.	n.d.	n.d.	50,03	19,30	30,66	n.d.	n.d.	n.d.	49,31	20,87	29,82	n.d.	n.d.	n.d.	48,83	21,05	30,11	n.d.	n.d.	n.d.	48,10	24,35	27,55	n.d.	n.d.	n.d.	47,48	25,25	27,27	n.d.	n.d.	n.d.	57,97	8,76	33,27	n.d.	n.d.	n.d.	49,04	27,47	23,49	n.d.	n.d.	n.d.	43,48	28,39	28,14	n.d.	n.d.	n.d.	44,14	14,73	41,13	n.d.	n.d.	n.d.	40,69	n.d.	59,31	n.d.	n.d.	n.d.	37,01	23,15	39,83	n.d.	n.d.	n.d.	46,10	20,78	33,12	n.d.	n.d.	n.d.	44,36	22,75	32,88	n.d.	n.d.	n.d.	39,51	23,20	37,29	n.d.	n.d.	n.d.	40,01	22,22	37,77	n.d.	n.d.	n.d.	29,18	n.d.	70,82	n.d.	n.d.	n.d.	25,11	n.d.	74,89	n.d.	n.d.	n.d.	31,54	n.d.	68,46	n.d.	n.d.	n.d.	28,37	n.d.	71,63	n.d.	n.d.	n.d.	30,23	n.d.	69,77	n.d.	n.d.	n.d.	22,06	n.d.	77,94	n.d.	n.d.	n.d.	23,88	n.d.	76,12	n.d.	n.d.	n.d.	22,74	n.d.	77,26	n.d.	n.d.	n.d.	21,16	n.d.	78,84	n.d.	n.d.	n.d.	20,52	n.d.	79,48	n.d.	n.d.	n.d.	21,88	n.d.	78,12	n.d.	n.d.	n.d.												
	ST013H1-R17-Sul1a	33,77	28,32	37,91		n.d.	n.d.	n.d.	47,74	22,99	29,27	n.d.	n.d.	n.d.	52,39	22,35	25,26	n.d.	n.d.	n.d.	46,57	20,05	33,37	n.d.	n.d.	n.d.	50,03	19,30	30,66	n.d.	n.d.	n.d.	49,31	20,87	29,82	n.d.	n.d.	n.d.	48,83	21,05	30,11	n.d.	n.d.	n.d.	48,10	24,35	27,55	n.d.	n.d.	n.d.	47,48	25,25	27,27	n.d.	n.d.	n.d.	57,97	8,76	33,27	n.d.	n.d.	n.d.	49,04	27,47	23,49	n.d.	n.d.	n.d.	43,48	28,39	28,14	n.d.	n.d.	n.d.	44,14	14,73	41,13	n.d.	n.d.	n.d.	40,69	n.d.	59,31	n.d.	n.d.	n.d.	37,01	23,15	39,83	n.d.	n.d.	n.d.	46,10	20,78	33,12	n.d.	n.d.	n.d.	44,36	22,75	32,88	n.d.	n.d.	n.d.	39,51	23,20	37,29	n.d.	n.d.	n.d.	40,01	22,22	37,77	n.d.	n.d.	n.d.	29,18	n.d.	70,82	n.d.	n.d.	n.d.	25,11	n.d.	74,89	n.d.	n.d.	n.d.	31,54	n.d.	68,46	n.d.	n.d.	n.d.	28,37	n.d.	71,63	n.d.	n.d.	n.d.	30,23	n.d.	69,77	n.d.	n.d.	n.d.	22,06	n.d.	77,94	n.d.	n.d.	n.d.	23,88	n.d.	76,12	n.d.	n.d.	n.d.	22,74	n.d.	77,26	n.d.	n.d.	n.d.	21,16	n.d.	78,84	n.d.	n.d.	n.d.	20,52	n.d.	79,48	n.d.	n.d.	n.d.	21,88	n.d.	78,12	n.d.	n.d.	n.d.																		
	ST013H1-R17-Sul1b	38,09	28,30	33,61		n.d.	n.d.	n.d.	52,39	22,35	25,26	n.d.	n.d.	n.d.	46,57	20,05	33,37	n.d.	n.d.	n.d.	50,03	19,30	30,66	n.d.	n.d.	n.d.	49,31	20,87	29,82	n.d.	n.d.	n.d.	48,83	21,05	30,11	n.d.	n.d.	n.d.	48,10	24,35	27,55	n.d.	n.d.	n.d.	47,48	25,25	27,27	n.d.	n.d.	n.d.	57,97	8,76	33,27	n.d.	n.d.	n.d.	49,04	27,47	23,49	n.d.	n.d.	n.d.	43,48	28,39	28,14	n.d.	n.d.	n.d.	44,14	14,73	41,13	n.d.	n.d.	n.d.	40,69	n.d.	59,31	n.d.	n.d.	n.d.	37,01	23,15	39,83	n.d.	n.d.	n.d.	46,10	20,78	33,12	n.d.	n.d.	n.d.	44,36	22,75	32,88	n.d.	n.d.	n.d.	39,51	23,20	37,29	n.d.	n.d.	n.d.	40,01	22,22	37,77	n.d.	n.d.	n.d.	29,18	n.d.	70,82	n.d.	n.d.	n.d.	25,11	n.d.	74,89	n.d.	n.d.	n.d.	31,54	n.d.	68,46	n.d.	n.d.	n.d.	28,37	n.d.	71,63	n.d.	n.d.	n.d.	30,23	n.d.	69,77	n.d.	n.d.	n.d.	22,06	n.d.	77,94	n.d.	n.d.	n.d.	23,88	n.d.	76,12	n.d.	n.d.	n.d.	22,74	n.d.	77,26	n.d.	n.d.	n.d.	21,16	n.d.	78,84	n.d.	n.d.	n.d.	20,52	n.d.	79,48	n.d.	n.d.	n.d.	21,88	n.d.	78,12	n.d.	n.d.	n.d.																								
	ST013H1-R18-Sul1	32,66	24,50	42,84		n.d.	n.d.	n.d.	46,57	20,05	33,37	n.d.	n.d.	n.d.	50,03	19,30	30,66	n.d.	n.d.	n.d.	49,31	20,87	29,82	n.d.	n.d.	n.d.	48,83	21,05	30,11	n.d.	n.d.	n.d.	48,10	24,35	27,55	n.d.	n.d.	n.d.	47,48	25,25	27,27	n.d.	n.d.	n.d.	57,97	8,76	33,27	n.d.	n.d.	n.d.	49,04	27,47	23,49	n.d.	n.d.	n.d.	43,48	28,39	28,14	n.d.	n.d.	n.d.	44,14	14,73	41,13	n.d.	n.d.	n.d.	40,69	n.d.	59,31	n.d.	n.d.	n.d.	37,01	23,15	39,83	n.d.	n.d.	n.d.	46,10	20,78	33,12	n.d.	n.d.	n.d.	44,36	22,75	32,88	n.d.	n.d.	n.d.	39,51	23,20	37,29	n.d.	n.d.	n.d.	40,01	22,22	37,77	n.d.	n.d.	n.d.	29,18	n.d.	70,82	n.d.	n.d.	n.d.	25,11	n.d.	74,89	n.d.	n.d.	n.d.	31,54	n.d.	68,46	n.d.	n.d.	n.d.	28,37	n.d.	71,63	n.d.	n.d.	n.d.	30,23	n.d.	69,77	n.d.	n.d.	n.d.	22,06	n.d.	77,94	n.d.	n.d.	n.d.	23,88	n.d.	76,12	n.d.	n.d.	n.d.	22,74	n.d.	77,26	n.d.	n.d.	n.d.	21,16	n.d.	78,84	n.d.	n.d.	n.d.	20,52	n.d.	79,48	n.d.	n.d.	n.d.	21,88	n.d.	78,12	n.d.	n.d.	n.d.																														
	ST013H1-R18-Sul2	35,79	24,05	40,15		n.d.	n.d.	n.d.	50,03	19,30	30,66	n.d.	n.d.	n.d.	49,31	20,87	29,82	n.d.	n.d.	n.d.	48,83	21,05	30,11	n.d.	n.d.	n.d.	48,10	24,35	27,55	n.d.	n.d.	n.d.	47,48	25,25	27,27	n.d.	n.d.	n.d.	57,97	8,76	33,27	n.d.	n.d.	n.d.	49,04	27,47	23,49	n.d.	n.d.	n.d.	43,48	28,39	28,14	n.d.	n.d.	n.d.	44,14	14,73	41,13	n.d.	n.d.	n.d.	40,69	n.d.	59,31	n.d.	n.d.	n.d.	37,01	23,15	39,83	n.d.	n.d.	n.d.	46,10	20,78	33,12	n.d.	n.d.	n.d.	44,36	22,75	32,88	n.d.	n.d.	n.d.	39,51	23,20	37,29	n.d.	n.d.	n.d.	40,01	22,22	37,77	n.d.	n.d.	n.d.	29,18	n.d.	70,82	n.d.	n.d.	n.d.	25,11	n.d.	74,89	n.d.	n.d.	n.d.	31,54	n.d.	68,46	n.d.	n.d.	n.d.	28,37	n.d.	71,63	n.d.	n.d.	n.d.	30,23	n.d.	69,77	n.d.	n.d.	n.d.	22,06	n.d.	77,94	n.d.	n.d.	n.d.	23,88	n.d.	76,12	n.d.	n.d.	n.d.	22,74	n.d.	77,26	n.d.	n.d.	n.d.	21,16	n.d.	78,84	n.d.	n.d.	n.d.	20,52	n.d.	79,48	n.d.	n.d.	n.d.	21,88	n.d.	78,12	n.d.	n.d.	n.d.																																				
	ST013H1-R18-Sul3	35,16	25,92	38,93		n.d.	n.d.	n.d.	49,31	20,87	29,82	n.d.	n.d.	n.d.	48,83	21,05	30,11	n.d.	n.d.	n.d.	48,10	24,35	27,55	n.d.	n.d.	n.d.	47,48	25,25	27,27	n.d.	n.d.	n.d.	57,97	8,76	33,27	n.d.	n.d.	n.d.	49,04	27,47	23,49	n.d.	n.d.	n.d.	43,48	28,39	28,14	n.d.	n.d.	n.d.	44,14	14,73	41,13	n.d.	n.d.	n.d.	40,69	n.d.	59,31	n.d.	n.d.	n.d.	37,01	23,15	39,83	n.d.	n.d.	n.d.	46,10	20,78	33,12	n.d.	n.d.	n.d.	44,36	22,75	32,88	n.d.	n.d.	n.d.	39,51	23,20	37,29	n.d.	n.d.	n.d.	40,01	22,22	37,77	n.d.	n.d.	n.d.	29,18	n.d.	70,82	n.d.	n.d.	n.d.	25,11	n.d.	74,89	n.d.	n.d.	n.d.	31,54	n.d.	68,46	n.d.	n.d.	n.d.	28,37	n.d.	71,63	n.d.	n.d.	n.d.	30,23	n.d.	69,77	n.d.	n.d.	n.d.	22,06	n.d.	77,94	n.d.	n.d.	n.d.	23,88	n.d.	76,12	n.d.	n.d.	n.d.	22,74	n.d.	77,26	n.d.	n.d.	n.d.	21,16	n.d.	78,84	n.d.	n.d.	n.d.	20,52	n.d.	79,48	n.d.	n.d.	n.d.	21,88	n.d.	78,12	n.d.	n.d.	n.d.																																										
	ST013H1-R18-Sul4	34,72	26,08	39,20		n.d.	n.d.	n.d.	48,83	21,05	30,11	n.d.	n.d.	n.d.	48,10	24,35	27,55	n.d.	n.d.	n.d.	47,48	25,25	27,27	n.d.	n.d.	n.d.	57,97	8,76	33,27	n.d.	n.d.	n.d.	49,04	27,47	23,49	n.d.	n.d.	n.d.	43,48	28,39	28,14	n.d.	n.d.	n.d.	44,14	14,73	41,13	n.d.	n.d.	n.d.	40,69	n.d.	59,31	n.d.	n.d.	n.d.	37,01	23,15	39,83	n.d.	n.d.	n.d.	46,10	20,78	33,12	n.d.	n.d.	n.d.	44,36	22,75	32,88	n.d.	n.d.	n.d.	39,51	23,20	37,29	n.d.	n.d.	n.d.	40,01	22,22	37,77	n.d.	n.d.	n.d.	29,18	n.d.	70,82	n.d.	n.d.	n.d.	25,11	n.d.	74,89	n.d.	n.d.	n.d.	31,54	n.d.	68,46	n.d.	n.d.	n.d.	28,37	n.d.	71,63	n.d.	n.d.	n.d.	30,23	n.d.	69,77	n.d.	n.d.	n.d.	22,06	n.d.	77,94	n.d.	n.d.	n.d.	23,88	n.d.	76,12	n.d.	n.d.	n.d.	22,74	n.d.	77,26	n.d.	n.d.	n.d.	21,16	n.d.	78,84	n.d.	n.d.	n.d.	20,52	n.d.	79,48	n.d.	n.d.	n.d.	21,88	n.d.	78,12	n.d.	n.d.	n.d.																																																
	ST013H1-R18-Sul5a	34,12	30,09	35,79		n.d.	n.d.	n.d.	48,10	24,35	27,55	n.d.	n.d.	n.d.	47,48	25,25	27,27	n.d.	n.d.	n.d.	57,97	8,76	33,27	n.d.	n.d.	n.d.	49,04	27,47	23,49	n.d.	n.d.	n.d.	43,48	28,39	28,14	n.d.	n.d.	n.d.	44,14	14,73	41,13	n.d.	n.d.	n.d.	40,69	n.d.	59,31	n.d.	n.d.	n.d.	37,01	23,15	39,83	n.d.	n.d.	n.d.	46,10	20,78	33,12	n.d.	n.d.	n.d.	44,36	22,75	32,88	n.d.	n.d.	n.d.	39,51	23,20	37,29	n.d.	n.d.	n.d.	40,01	22,22	37,77	n.d.	n.d.	n.d.	29,18	n.d.	70,82	n.d.	n.d.	n.d.																																																																																																																		



	Sulfures	S (Wt %)	Fe (Wt %)	Ni (Wt %)	Cu (Wt %)	Co (Wt %)	S (At %)	Fe (At %)	Ni (At %)	Cu (At %)	Co (At %)
<i>Sulfures Ni</i>	ST002K2-R2-sul	33,94	22,72	39,98	n.d.	3,37	48,04	18,46	30,91	n.d.	2,59
	ST002K2-R3-Sul	33,81	22,05	40,99	n.d.	3,15	47,91	17,94	31,73	n.d.	2,43
	ST002K2-R4-sul	33,48	23,72	39,65	n.d.	3,16	47,51	19,32	30,73	n.d.	2,44
	ST002K2-R5-Sul	34,63	21,69	40,26	n.d.	3,43	48,82	17,55	31,00	n.d.	2,63
	ST002K2-R6-Sul	35,60	22,71	38,36	n.d.	3,33	49,85	18,26	29,35	n.d.	2,54
<i>Cpy</i>	ST009C2-R10-SUL4a	28,93	32,96	n.d.	38,11	n.d.	43,13	28,21	n.d.	28,66	n.d.
	ST013HI-R1-Sul1	33,19	27,87	n.d.	38,94	n.d.	48,21	23,24	n.d.	28,54	n.d.
	ST013HI-R1-Sul1b	33,55	28,24	n.d.	38,21	n.d.	48,60	23,48	n.d.	27,92	n.d.
	ST013HI-R1-sul2	32,40	26,64	1,28	39,68	n.d.	47,36	22,36	1,02	29,26	n.d.
	ST013HI-R2-sul4	33,08	27,64	4,66	34,61	n.d.	47,97	23,01	3,69	25,32	n.d.
	ST013HI-R6-Sul1a	34,45	25,80	n.d.	39,75	n.d.	49,70	21,37	n.d.	28,93	n.d.
	ST013HI-R7-Sul2b	36,60	24,42	n.d.	38,98	n.d.	52,08	19,94	n.d.	27,98	n.d.
	ST013HI-R7-Sul1a	33,94	27,21	n.d.	38,85	n.d.	49,07	22,58	n.d.	28,34	n.d.
	ST013HI-R9-Sul2a	33,96	27,78	n.d.	38,27	n.d.	49,06	23,04	n.d.	27,90	n.d.
	ST013HI-R11-Sul3b	24,57	3,97	n.d.	71,46	n.d.	39,07	3,62	n.d.	57,31	n.d.
	ST013HI-R11-Sul3c	13,06	n.d.	n.d.	32,57	n.d.	29,48	n.d.	n.d.	37,10	n.d.
	ST013HI-R11-Sul4b	22,71	n.d.	n.d.	77,29	n.d.	36,81	n.d.	n.d.	63,19	n.d.
	ST013HI-R14-Sul1b	20,26	n.d.	n.d.	79,74	n.d.	33,50	n.d.	n.d.	66,50	n.d.
<i>Sulf Fe NiCu</i>	ST013HI-R4-sul3	35,84	16,28	34,23	13,65	n.d.	50,64	13,21	26,42	9,73	n.d.
	ST013HI-R6-Sul1b	23,84	8,40	5,57	62,19	n.d.	37,80	7,65	4,82	49,74	n.d.
	ST013HI-R8-Sul4	34,82	28,57	26,51	10,10	n.d.	49,18	23,17	20,46	7,20	n.d.
	ST013HI-R13-Sul1	34,21	19,53	29,18	17,08	n.d.	48,89	16,02	22,78	12,32	n.d.
	ST013HI-R13-Sul2	33,19	27,89	22,74	16,17	n.d.	47,56	22,94	17,80	11,69	n.d.
	ST013HI-R15-Sul1	35,24	19,66	36,80	8,29	n.d.	49,76	15,94	28,39	5,91	n.d.
	ST013HI-R15-Sul3	35,33	20,74	33,60	10,33	n.d.	49,90	16,82	25,92	7,36	n.d.

ANNEXE 3: RÉSULTATS DES ANALYSES RÉALISÉES À LA MICROSONDE DES  
SULFURES DE MÉTEAUX COMMUNS INTERSTITIELS AUX CHROMITES

Sulfure	S (Wt%)	Ni (Wt%)	Fe (Wt%)	Co (Wt%)	Cu (Wt%)	S (At%)	Ni (At%)	Fe (At%)	Co (At%)	Cu (At%)
ST009C2-P-Sul1a	26,85	71,92	1,54	0,42	0,01	39,9	58,4	1,32	0,34	0,01
ST009C2-P-Sul1b	32,89	15,06	6,90	44,7	n.d.	47,4	11,8	5,71	35,1	n.d.
ST009C2-P-Sul2	33,50	35,05	29,3	1,55	n.d.	47,6	27,2	23,9	1,20	n.d.
ST009C2-P-Sul3	32,91	15,96	7,68	43,0	n.d.	47,4	12,6	6,35	33,7	n.d.
ST009C2-P-Sul4	33,83	33,24	29,7	2,86	n.d.	47,9	25,7	24,2	2,21	n.d.
ST009C2-R2-Sul1	33,00	16,28	8,12	43,1	n.d.	47,2	12,7	6,66	33,5	n.d.
ST009C2-R2-Sul2a	30,49	68,18	0,62	0,22	n.d.	44,7	54,6	0,52	0,17	n.d.
ST009C2-R2-Sul2b	33,25	16,61	7,61	42,1	n.d.	47,8	13,0	6,28	32,9	n.d.
ST009C2-R3-Sul1	33,14	20,45	12,8	33,4	n.d.	47,4	16,0	10,6	26,0	n.d.
ST014I-P-Sul2a	32,89	42,73	23,3	0,66	n.d.	47,0	33,3	19,1	0,51	n.d.
ST014I-P-Sul2b	27,11	71,46	1,17	0,01	0,01	40,6	58,4	1,01	0,01	0,01
ST014I-R5-Pn	33,71	39,32	25,9	0,38	0,03	48,0	30,6	21,2	0,29	0,02
ST014I-R6-Pn	33,58	39,88	24,5	0,40	0,99	47,9	31,0	20,1	0,31	0,71
ST014I-R8-Sul2	26,37	72,39	0,66	n.d.	0,02	39,8	59,6	0,57	0,00	0,02
ST014I-R8-Sul3	26,66	72,76	0,54	0,02	0,01	40,0	59,6	0,47	0,02	0,01
ST014I-R8-Sul4	33,53	65,10	0,80	0,03	0,12	48,2	51,1	0,66	0,02	0,08
ST014I-R9-sul4	27,06	72,86	0,24	n.d.	0,02	40,4	59,4	0,20	n.d.	0,01
ST014I-R15-Sul1	33,68	36,89	28,9	0,35	0,01	47,7	28,5	23,5	0,27	0,01
ST014I-R15-Sul2	34,35	32,66	20,5	0,42	11,4	49,1	25,5	16,8	0,33	8,25
ST014I-R15-Sul2b	18,83	0,410	2,08	0,02	75,9	32,2	0,38	2,04	0,02	65,4
ST013H1-P-Sul1a	33,65	34,54	30,5	0,33	0,49	47,8	26,8	24,9	0,25	0,35
ST013H1-P-Sul1b	34,31	0,049	28,5	n.d.	36,5	49,6	0,04	23,7	n.d.	26,6
ST013H1-P-Sul2	33,97	37,66	20,4	0,15	7,34	48,5	29,4	16,7	0,12	5,29
ST013H1-P-Sul3	33,46	33,88	31,7	0,30	0,01	47,6	26,3	25,9	0,23	0,01
ST013H1-P-Sul4	34,03	35,88	28,8	0,41	0,09	48,3	27,8	23,5	0,32	0,06
ST013H1-P-Sul5	33,89	36,53	28,4	0,45	0,03	48,1	28,3	23,2	0,35	0,02
ST013H1-P-Sul6	33,73	33,47	32,2	0,34	0,02	47,7	25,9	26,2	0,26	0,01
ST013H1-P-Sul7	33,65	34,86	31,3	0,29	0,05	47,5	26,9	25,3	0,22	0,03
ST013H1-P-Sul8	33,62	32,22	33,3	0,26	0,11	47,7	24,9	27,1	0,20	0,08
ST013H1-P-Sul9	33,86	32,53	31,1	0,19	1,72	48,1	25,2	25,3	0,15	1,23
ST013H1-P-Sul10	33,56	34,87	30,9	0,29	0,12	47,6	27,0	25,1	0,22	0,09
ST013H1-P-Sul11	20,96	3,340	2,96	0,05	70,8	34,8	3,03	2,82	0,04	59,3
ST013H1-R2-Sul1	33,59	35,12	30,5	0,39	0,02	47,6	27,2	24,9	0,30	0,02
ST013H1-R2-Sul2	33,67	32,34	32,5	0,39	0,01	48,0	25,2	26,6	0,30	0,01
ST013H1-R2-Sul3	33,50	33,48	32,2	0,30	0,02	47,6	26,0	26,2	0,23	0,01
ST013H1-R2-Sul4	35,37	0,046	30,0	n.d.	34,3	50,6	0,04	24,6	n.d.	24,7
ST013H1-R9-Sul2	33,43	36,24	29,5	0,40	0,05	47,5	28,1	24,1	0,31	0,03
ST013H1-R10-Sul1	33,80	30,89	32,4	0,31	2,69	47,7	23,8	26,3	0,23	1,92
ST013H1-R12-Sul2	33,76	32,78	33,0	0,28	0,08	47,7	25,3	26,8	0,21	0,06
ST013H1-R17-Sul	33,90	35,09	30,7	0,53	n.d.	47,7	27,0	24,9	0,41	n.d.
ST013H1-R18-Sul5	34,01	32,28	33,1	0,42	0,05	48,0	24,9	26,8	0,32	0,03
ST013H1-R19-Sul1	33,74	33,49	32,3	0,32	0,11	47,7	25,8	26,2	0,25	0,07
ST002K2-P-Sul1	32,96	40,00	23,4	2,71	0,02	47,3	31,3	19,3	2,11	0,01
ST002K2-R2	33,52	39,98	23,0	2,82	n.d.	47,8	31,2	18,8	2,19	n.d.

## ANNEXE 4 : CALCUL DES COEFFICIENTS DE CORRECTION DES DONNÉES MEB

Les coefficients de corrections utilisés correspondent à la moyenne des rapports des compositions obtenues par Microsonde sur les compositions obtenues par MEB

	S (wt %)	Fe (wt%)	Ni (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	S (at%)	Fe (at%)	Ni (at%)	Co (at%)	Cu (at%)
<i>ST013H1</i>										
Cpy	0,97	1,23	-	-	0,88	1,03	1,14	-	-	0,85
Pn	0,98	1,03	0,96	-	-	1,06	0,97	0,92	-	-
<i>ST009C1</i>										
CoPn	1,09	1,19	1,01	1,30	-	1,35	0,90	0,87	1,43	-
Hzi	0,98	-	1,00	-	-	0,98	-	1,00	-	-
<i>ST00K2</i>										
Pn	0,99	1,76	0,57	0,84	-	1,06	0,95	0,95	0,87	-
<i>ST014I</i>										
NiS (Hz/Mil)	2,26	-	0,82	-	-	2,04	-	0,74	-	-



## ANNEXE 5: COMPOSITIONS RECALCULÉES DES PENTLANDITES

	S (Wt%)	Fe (Wt%)	Ni (Wt%)	S (At%)	Fe (At%)	Ni (At%)
ST013H1-R1-sul4	33,96	28,19	37,85	47,72	23,84	28,44
ST013H1-R1-sul3	30,76	11,72	57,52	44,86	10,29	44,86
ST013H1-R2-Sul1	33,07	29,78	37,15	46,67	25,29	28,04
ST013H1-R2-Sul2	33,47	31,67	34,86	47,03	26,78	26,19
ST013H1-R2-sul3	33,13	30,54	36,33	46,70	25,92	27,38
ST013H1-R2-sul5	35,46	27,32	37,22	49,38	22,90	27,72
ST013H1-R3-sul	33,55	30,45	36,00	47,17	25,76	27,07
ST013H1-R4-sul1	33,17	30,69	36,14	46,74	26,03	27,23
ST013H1-R4-sul2	30,79	30,23	38,98	44,09	26,06	29,85
ST013H1-R5-Sul1	32,32	28,18	39,50	45,91	24,09	30,00
ST013H1-R6-Sul1c	34,58	27,27	38,15	48,43	22,99	28,58
ST013H1-R7-Sul1b	36,73	33,61	29,66	46,76	25,76	27,48
ST013H1-R7-Sul2a	35,40	33,04	31,56	46,19	25,95	27,86
ST013H1-R7-Sul2b	33,30	28,02	38,68	47,04	23,78	29,18
ST013H1-R7-Sul3a	34,67	26,87	38,46	48,55	22,65	28,81
ST013H1-R7-Sul3b	35,75	26,93	37,33	49,71	22,54	27,76
ST013H1-R8-Sul1	34,73	29,87	35,40	48,48	25,10	26,42
ST013H1-R8-Sul2	35,01	29,15	35,84	48,81	24,47	26,73
ST013H1-R8-Sul3	33,97	23,58	42,45	47,94	20,03	32,03
ST013H1-R9-Sul1a	36,30	27,39	36,31	50,28	22,83	26,89
ST013H1-R9-Sul1b	33,60	27,31	39,10	47,36	23,17	29,48
ST013H1-R9-Sul2a	55,01	44,99	0,00	49,21	24,22	26,57
ST013H1-R9-Sul2b	35,19	28,95	35,86	49,01	24,28	26,71
ST013H1-R10-Sul1	35,51	31,28	33,21	49,26	26,11	24,63
ST013H1-R10-Sul1f	33,34	28,71	37,95	47,02	24,36	28,62
ST013H1-R10-Sul1g	34,07	33,19	32,74	47,61	27,92	24,46
ST013H1-R11-Sul1	34,29	18,05	47,66	48,54	15,38	36,08
ST013H1-R11-Sul2	35,02	24,59	40,39	49,03	20,72	30,25
ST013H1-R11-Sul3	33,93	28,26	37,81	47,68	23,91	28,42
ST013H1-R11-Sul3b	36,74	27,56	35,70	50,73	22,90	26,36
ST013H1-R11-Sul4	35,96	27,48	36,56	49,92	22,95	27,13
ST013H1-R11-Sul5	35,55	25,68	38,77	49,56	21,54	28,90
ST013H1-R12-Sul1	34,90	25,54	39,57	48,85	21,52	29,62
ST013H1-R12-Sul2	35,02	32,98	32,01	48,64	27,58	23,78
ST013H1-R12-Sul2f	33,97	31,64	34,38	47,58	26,67	25,75
ST013H1-R14-Sul1	39,73	29,59	30,68	53,72	24,09	22,19
ST013H1-R15-Sul2	35,46	30,17	34,36	49,24	25,23	25,53
ST013H1-R16-Sul1	34,41	28,03	37,56	48,21	23,64	28,15
ST013H1-R16-Sul1f	35,12	32,90	31,98	48,76	27,50	23,75
ST013H1-R16-Sul1g	36,49	27,63	35,88	50,47	23,00	26,54
ST013H1-R16-Sul2	36,49	34,25	29,26	50,16	28,33	21,51
ST013H1-R16-Sul3	37,01	31,36	31,62	50,84	25,93	23,23
ST013H1-R17-Sul1	35,02	28,08	36,90	48,88	23,58	27,53
ST013H1-R17-Sul1f	33,77	28,32	37,91	47,49	23,98	28,52
ST013H1-R18-Sul1	38,09	28,30	33,61	52,10	23,30	24,60
ST013H1-R18-Sul2	32,66	24,50	42,84	46,45	20,97	32,58
ST013H1-R18-Sul3	35,79	24,05	40,15	49,89	20,18	29,93
ST013H1-R18-Sul4	35,16	25,92	38,93	49,12	21,80	29,09
ST013H1-R18-Sul5	34,72	26,08	39,20	48,64	21,99	29,37
ST013H1-R18-Sul5f	34,12	30,09	35,79	47,81	25,38	26,82
ST013H1-R18-Sul6	33,58	31,11	35,31	47,18	26,30	26,52
ST013H1-R19-Sul1	43,22	11,38	45,40	58,12	9,21	32,66
ST013H1-R19-Sul1f	35,05	34,20	30,75	48,63	28,55	22,82

ANNEXE 6: COMPOSITIONS RECALCULÉES DES PENTLANDITES RICHES EN  
CO.

	S (Wt%)	Fe (Wt%)	Ni (Wt%)	Co (Wt%)	S (At%)	Fe (At%)	Ni (At%)	Co (At%)
ST009C2-R1-SUL1b	21,98	5,86	17,19	54,97	40,87	3,78	12,19	43,16
ST009C2-R1-SUL2	26,51	7,06	15,10	51,33	45,85	4,40	10,02	39,73
ST009C2-R1-SUL3a	25,46	5,79	13,68	55,07	45,21	3,57	9,00	42,22
ST009C2-R1-SUL3b	26,80	6,91	13,78	52,51	46,15	4,28	9,11	40,45
ST009C2-R2-SUL1	28,76	6,73	12,52	51,99	50,43	5,01	8,87	35,69
ST009C2-R2-SUL2b	32,16	5,81	8,91	53,12	53,60	3,36	5,67	37,38
ST009C2-R3-SUL1	28,03	10,29	18,26	43,41	48,19	6,37	12,05	33,39
ST009C2-R9-SUL1	25,71	20,99	34,89	18,41	47,55	13,48	24,60	14,38
ST009C2-R10-SUL2	26,11	8,29	15,91	49,69	45,45	5,20	10,64	38,71
ST009C2-R10-SUL2	28,84	6,87	15,32	48,97	48,79	4,18	9,95	37,08
ST009C2-R10-SUL3	30,34	22,52	29,55	17,59	52,63	14,06	19,66	13,65
ST009C2-R10-SUL4	31,00	21,98	39,30	7,73	53,95	13,79	26,25	6,02
ST002K2-R2-sul	33,76	40,27	23,13	2,84	47,83	31,16	18,82	2,19
ST002K2-R3-Sul	33,63	39,09	23,72	2,65	47,68	31,98	18,28	2,05
ST002K2-R4-sul	33,30	42,03	22,94	2,66	47,27	30,95	19,68	2,06
ST002K2-R5-Sul	34,44	38,44	23,30	2,89	48,66	31,29	17,92	2,22
ST002K2-R6-Sul	35,41	40,25	22,20	2,81	49,75	29,65	18,66	2,15

## ANNEXE 7: COMPOSITIONS RECALCULÉES DES SULFURES DE NI

	S Wt%	Fe Wt%	Ni Wt%	S At%	Fe At%	Ni At%
<i>Heazlwoodite</i>						
ST009C2-R1-SUL1a	25,27	-	74,73	38,02	-	61,98
ST009C2-R13-SUL1	25,65	-	74,35	38,51	-	61,49
ST014I-R8-sul2	27,30	-	72,70	40,74	-	59,26
ST014I-R8sul3b	28,09	-	71,91	41,68	-	58,32
ST014I-R8sul3a	29,39	-	70,61	43,25	-	56,75
ST014I-R9sul1	26,26	-	73,74	39,49	-	60,51
ST014I-R9sul2	25,52	-	74,48	38,54	-	61,46
ST014I-R9sul3a	27,10	-	72,90	40,50	-	59,50
ST014I-R9sul4a	25,36	-	74,64	38,35	-	61,65
ST014I-R9sul4b	28,64	-	71,36	42,36	-	57,64
ST014I-R9sul6	25,67	-	74,33	38,73	-	61,27
ST014I-R9sul5	28,58	-	71,42	42,30	-	57,70
ST014I-R10sul2	29,01	-	70,99	42,80	-	57,20
ST014I-R11-sul4	31,16	-	68,84	45,32	-	54,68
ST014I-R11-sul4a	30,11	-	69,89	44,09	-	55,91
ST014I-R16sul4	27,73	-	72,27	41,26	-	58,74
<i>Millérite</i>						
ST009C2-R1-SUL3c	24,76	3,88	71,37	46,24	2,61	51,15
ST009C2-R2-SUL2a	31,10	-	68,90	45,03	-	54,97
ST009C2-R10-SUL1	41,01	-	58,99	44,23	-	55,77
ST009C2-R10-SUL3b	28,11	5,26	66,63	50,59	3,41	46,01
ST014I-R7-sulf2	30,79	-	69,21	44,89	-	55,11
ST014I-R7-PGM	37,95	-	62,05	52,81	-	47,19
ST014I-R7-sulf1	35,34	-	64,66	50,02	-	49,98
ST014I-R8-sul1b	36,51	-	63,49	51,27	-	48,73
ST014I-R8-sul1	34,45	-	65,55	49,04	-	50,96
ST014I-R9sul3b	32,51	-	67,49	46,87	-	53,13
ST014I-R10-sul1b	31,37	-	68,63	45,57	-	54,43
ST014I-R11sul1b	32,14	-	67,86	46,46	-	53,54
ST014I-R11sul1a	36,78	-	63,22	51,58	-	48,42
ST014I-R11sul3	35,28	-	64,72	49,96	-	50,04
ST014I-R11sul2	35,80	-	64,20	50,52	-	49,48
ST014I-R12-sul1	33,94	-	66,06	48,48	-	51,52
ST014I-R13-sul	28,05	-	71,95	41,65	-	58,35
ST014I-R2-Sul1	50,49	-	49,51	65,13	-	34,87

## ANNEXE 8: COMPOSITIONS RECALCULÉES DES SULFURES DE CU

	S Wt%	Fe Wt%	Cu Wt%	S At%	Fe At%	Cu At%
<i>Chalcocite</i>						
ST014I-R15-sul2b	6,00	-	94,00	11,23	-	88,77
ST013H1-R11-Sul4b	22,71	-	77,29	34,69	-	65,31
ST013H1-R14-Sul1b	20,26	-	79,74	31,49	-	68,51
<i>Chalcopyrite</i>						
ST013H1-R1-Sul1	31,92	34,02	34,06	46,51	28,45	25,04
ST013H1-R1-Sul1b	32,21	34,42	33,37	46,82	28,71	24,47
ST013H1-R6-Sul1	33,33	31,69	34,98	48,18	26,30	25,52
ST013H1-R6-Sul2b	35,52	30,08	34,40	50,63	24,62	24,75
ST013H1-R7-Sul1a	32,69	33,27	34,04	47,40	27,69	24,91
ST013H1-R11-Sul3b	25,98	5,32	68,70	33,40	5,39	61,21



ANNEXE 9 : COMPOSITION SEMI-QUANTITATIVE DES MINÉRAUX DU GROUPE  
DU PLATINE ET NATURE DE LA PHASE HÔTE

Échantillon	Identification	Phase hôte	S	Fe	Ni	Cu	Co	Pd	Pt	Ru	Os	Ir	Rh	Bi	Te	As	Hg
			wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %
ST009C2-MGP1	Alliage Pd	Pn	24,41	5,62	11,83	-	37,44	20,70	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ST009C2-MGP2	Alliage PdBi	Hxl	-	-	-	-	-	47,16	-	-	-	-	-	52,84	-	-	-
ST004G3-MGP	Laurite	Silicates	37,21	-	-	-	-	-	-	45,35	6,66	10,78	-	-	-	-	-
ST014H1-MGP1	Laurite	Pn	43,85	-	-	-	-	-	-	44,71	5,90	5,54	-	-	-	-	-
ST014H1-MGP2	Laurite	Pn	56,86	-	-	-	-	-	-	36,42	-	-	6,72	-	-	-	-
ST014H1-MGP3	Laurite	Pn	42,08	-	-	-	-	-	-	49,75	-	8,18	-	-	-	-	-
ST014H1-MGP4	Laurite	Pn	49,83	-	-	-	-	-	-	50,17	-	-	-	-	-	-	-
ST014H1-MGP5	Laurite	Pn	45,98	19,74	-	-	-	-	-	34,28	-	-	-	-	-	-	-
ST014H1-MGP6	Laurite	mss	40,19	10,04	19,51	-	-	-	30,26	-	-	3,93	-	-	-	-	-
ST014H1-MGP7	Tellure	Pn+Cpy	19,22	11,04	-	15,34	-	20,72	-	-	-	-	-	-	29,75	-	-
ST014H1-MGP8	Tellure	Pn	5,13	14,40	-	-	-	-	31,22	-	-	-	-	-	49,24	-	-
ST014I-MGP1	Alliage Pd	Pn	-	-	-	51,65	-	28,99	-	-	-	-	-	-	-	-	19,36
ST014I-MGP2	Alliage Pd	Hxl	19,60	-	74,09	-	-	6,31	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ST014I-MGP3	Alliage Pd	Hxl	12,30	-	74,88	-	-	12,82	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ST014I-MGP4	Alliage Pt	Hxl	-	9,25	17,68	33,97	-	-	39,10	-	-	-	-	-	-	-	-
ST014I-MGP5	Alliage Pt	Hxl	-	15,77	22,24	-	-	-	61,99	-	-	-	-	-	-	-	-
ST014I-MGP6	PtS+/-Rh	mss	25,30	-	-	28,38	-	-	32,60	-	-	-	13,71	-	-	-	-
ST014I-MGP7	Alliage Pt	Hxl	-	3,73	7,07	72,22	-	-	16,98	-	-	-	-	-	-	-	-
ST014I-MGP8	Arsénite	chr	31,21	-	28,44	0,91	-	-	-	-	22,61	-	-	-	-	17,74	-
ST014I-MGP9	Lrt	Hxl	26,98	8,68	49,54	-	-	-	-	14,80	-	-	-	-	-	-	-
ST014I-MGP10	Arsénosulfure	Pn	29,67	-	-	-	-	-	10,27	-	-	17,57	19,13	-	-	23,37	-
ST014I-MGP11	Lrt	Pn	26,51	25,27	29,75	-	-	-	-	18,47	-	-	-	-	-	-	-

Pn = Pentlandite, Hxl = Heazwoodite, mss = monosulfide solide solution, chr = chromite, - = non déterminé

## ANNEXE 10: CALCUL DU NOMBRE DE GRAINS DE PT

Le nombre de grains de Platarsite et Sperrylite nécessaire pour expliquer les teneurs en Pt des chromitites peut se calculer selon la formule:

$$\frac{[Conc. Pt de la roche]}{(Surface\ du\ PGM / Surface\ de\ la\ lame\ mince) \times (d\ MGP / d\ roche) \times (Conc. Pt\ du\ MGP / 100)}$$

Avec *d MGP* et *d roche* la densité du MGP considéré et de la roche les concentrations en Pt sont exprimées en wt%

ANNEXE 11: ANALYSES DES BLANCS DE CHIMIE AU COURS DES TESTS DE  
« SPARGING »

Sample	Os(184)	StDev	RSD	Re(185)	StDev	RSD	Os(186)	StDev	RSD	Os(187)	StDev	RSD
BI-1	9,23	4,48	48,55	3,06	2,41	78,66	454,58	52,39	11,53	458,57	52,50	11,45
BI-2	6,53	4,04	61,93	2,28	2,16	94,71	370,42	37,95	10,24	371,15	39,11	10,54
BI-3	5,94	3,16	53,28	1,63	1,66	101,53	238,83	44,90	18,80	249,90	50,20	20,09
BI-4	37,61	7,99	21,26	35,73	7,46	20,89	212,71	28,75	13,52	72,40	13,80	19,06
BI-5	27,50	8,57	31,15	10,63	4,62	43,47	74,24	9,34	12,58	83,54	15,18	18,17
Sample	Os(188)	StDev	RSD	Os(189)	StDev	RSD	Os(190)	StDev	RSD	Os(192)	StDev	RSD
BI-1	3915,03	386,29	9,87	4977,02	478,04	9,60	31750,44	2142,57	6,75	12436,16	1307,36	10,51
BI-2	3142,10	193,92	6,17	4015,94	233,61	5,82	34818,95	1943,27	5,58	10039,68	594,82	5,92
BI-3	2144,61	406,86	18,97	3118,07	500,74	16,06	93165,09	5462,91	5,86	7379,07	1313,90	17,81
BI-4	513,65	45,46	8,85	419,00	36,10	8,62	7645,59	91,07	1,19	1065,43	81,31	7,63
BI-5	541,31	24,48	4,52	707,81	43,41	6,13	13072,65	190,54	1,46	1799,73	77,50	4,31
Sample	<sup>184</sup> Os/ <sup>188</sup> Os	StErr	RSE	<sup>186</sup> Os/ <sup>188</sup> Os	StErr	RSE	<sup>187</sup> Os/ <sup>188</sup> Os	StErr	RSE	<sup>189</sup> Os/ <sup>188</sup> Os	StErr	RSE
BI-1	0,0024	0,0002	7,1132	0,1166	0,0011	0,9289	0,1169	0,0010	0,8342	1,2573	0,0052	0,4123
BI-2	0,0021	0,0002	8,9400	0,1183	0,0014	1,1745	0,1181	0,0016	1,3236	1,2840	0,0070	0,5419
BI-3	0,0027	0,0002	8,3070	0,1130	0,0015	1,3146	0,1206	0,0019	1,5359	1,4592	0,0097	0,6665
BI-4	0,0736	0,0041	5,6232	0,4155	0,0090	2,1695	0,1429	0,0060	4,1870	0,8136	0,0178	2,1833
BI-5	0,0515	0,0034	6,5869	0,1389	0,0032	2,3250	0,1564	0,0057	3,6726	1,3291	0,0255	1,9177
Sample	<sup>190</sup> Os/ <sup>188</sup> Os	StErr	RSE	<sup>192</sup> Os/ <sup>188</sup> Os	StErr	RSE	<sup>192</sup> Os/ <sup>190</sup> Os	StErr	RSE			
BI-1	8,0391	0,0447	0,5566	3,1614	0,0109	0,3435	0,3931	0,0021	0,5440			
BI-2	11,2259	0,0420	0,3740	3,2091	0,0138	0,4300	0,2865	0,0011	0,3791			
BI-3	44,5934	0,8896	1,9949	3,4449	0,0129	0,3752	0,0774	0,0014	1,7649			
BI-4	15,0537	0,2690	1,7869	2,0647	0,0302	1,4611	0,1376	0,0019	1,3503			
BI-5	24,1693	0,2445	1,0117	3,3647	0,0440	1,3076	0,1377	0,0013	0,9360			

StDev = Déviation Standard, RSD = Déviation standard relative, StErr = Erreur Standard, RSE = Erreur Standard Relative

ANNEXE 12: ANALYSES DES SOLUTIONS STANDARDS AU COURS DES TESTS  
DE « SPARGING »

Sample	Os(184)	StdDev	RSD	Re(185)	StdDev	RSD	Os(186)	StdDev	RSD	Os(187)	StdDev	RSD
Os-Nat-1	5,50	4,03	73,33	0,43	1,02	237,13	370,26	203,15	54,87	368,14	200,80	54,54
Os-Nat-2	6,41	5,45	85,06	0,36	1,00	276,33	532,32	392,65	73,76	528,44	397,11	75,15
Os-Nat-3	9,20	5,34	58,08	1,30	1,55	118,75	852,15	107,57	12,62	858,07	107,26	12,50
Os-Nat-4	239,48	24,87	10,38	1,74	1,66	95,21	22161,39	1839,31	8,30	21975,37	1755,16	7,99
Os-Nat-5	179,13	18,25	10,19	1,84	1,89	103,12	16106,55	1183,18	7,35	15989,10	1186,74	7,42
Os-Nat-6	598,68	55,51	9,27	1,94	1,84	94,52	56655,99	4159,86	7,34	56190,25	4080,87	7,26
Os-Nat-7	4,17	3,21	76,95	0,62	1,08	174,53	330,70	89,00	26,91	332,45	93,82	28,22
Os-Nat-8	478,09	42,35	8,86	3,37	2,48	73,54	44985,76	3740,77	8,32	44714,91	3689,27	8,25
Os-Nat-9	702,91	46,80	6,66	14,44	6,09	42,16	63214,13	1258,91	1,99	63257,01	1246,79	1,97
Os-Nat-10	998,69	50,36	5,04	11,53	4,62	40,03	91950,29	1047,16	1,14	91226,49	992,27	1,09
Os-Nat-11	1112,24	38,42	3,45	11,77	4,89	41,55	100047,18	1024,41	1,02	99336,67	991,92	1,00
Os-Nat-12	1037,00	58,92	5,68	11,35	4,97	43,79	95492,05	2121,45	2,22	94859,52	2230,38	2,35
Sample	Os(188)	StdDev	RSD	Os(189)	StdDev	RSD	Os(190)	StdDev	RSD	Os(192)	StdDev	RSD
Os-Nat-1	3139,79	1708,68	54,42	3827,02	2067,01	54,01	6265,05	3406,39	54,37	9945,74	5395,23	54,25
Os-Nat-2	4514,19	3367,23	74,59	5609,56	4215,56	75,15	9155,09	6853,44	74,86	14434,55	10793,82	74,78
Os-Nat-3	7227,22	813,05	11,25	8906,28	934,97	10,50	14758,54	1695,83	11,49	22996,70	2453,78	10,67
Os-Nat-4	186780,75	15149,35	8,11	228921,72	18661,59	8,15	373619,95	31915,85	8,54	590203,40	49333,19	8,36
Os-Nat-5	135872,19	9751,17	7,18	167009,90	12151,89	7,28	273621,16	19769,80	7,23	431482,13	31157,14	7,22
Os-Nat-6	478179,50	35285,51	7,38	586539,07	43327,29	7,39	959318,58	71493,38	7,45	1510309,24	112059,64	7,42
Os-Nat-7	2837,12	754,41	26,59	3476,42	912,27	26,24	5705,55	1480,37	25,95	9054,70	2395,76	26,46
Os-Nat-8	382861,65	32282,74	8,43	469779,99	39628,44	8,44	768814,81	65068,11	8,46	1212929,68	102159,95	8,42
Os-Nat-9	536595,59	10894,06	2,03	660352,99	13382,47	2,03	1083828,57	21638,23	2,00	1712436,92	33984,96	1,98
Os-Nat-10	782096,36	7780,93	0,99	962921,78	9333,55	0,97	1582201,52	15515,67	0,98	2506143,75	24043,81	0,96
Os-Nat-11	850775,65	7208,58	0,85	1046790,78	9315,03	0,89	1720016,32	15314,60	0,89	2723003,46	23788,08	0,87
Os-Nat-12	811357,76	18710,55	2,31	998372,87	23211,26	2,32	1640916,38	37828,36	2,31	2597491,63	60766,87	2,34

StdDev = Déviation Standard, RSD = Déviation standard relative, StdErr = Erreur Standard, RSE = Erreur Standard Relative



Sample	$^{184}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	StErr	RSE	$^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	StErr	RSE	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	StErr	RSE	$^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	StErr	RSE
Os-Nat-1	0,0017	0,0001	3,2051	0,1185	0,0004	0,3672	0,1175	0,0004	0,3615	1,2275	0,0020	0,1636
Os-Nat-2	0,0014	0,0000	3,6420	0,1182	0,0005	0,3886	0,1163	0,0004	0,3730	1,2292	0,0021	0,1717
Os-Nat-3	0,0013	0,0001	8,0965	0,1173	0,0008	0,6642	0,1184	0,0009	0,7860	1,2323	0,0044	0,3598
Os-Nat-4	0,0013	0,0000	1,1867	0,1187	0,0002	0,1615	0,1177	0,0002	0,1334	1,2247	0,0012	0,0972
Os-Nat-5	0,0013	0,0000	1,3903	0,1184	0,0002	0,2097	0,1176	0,0002	0,1884	1,2290	0,0013	0,1050
Os-Nat-6	0,0013	0,0000	0,8826	0,1185	0,0001	0,0850	0,1176	0,0001	0,1059	1,2261	0,0006	0,0511
Os-Nat-7	0,0014	0,0001	4,9034	0,1173	0,0006	0,5270	0,1168	0,0006	0,5278	1,2286	0,0029	0,2388
Os-Nat-8	0,0013	0,0000	0,7441	0,1178	0,0001	0,1224	0,1171	0,0001	0,0879	1,2270	0,0008	0,0637
Os-Nat-9	0,0013	0,0000	0,8700	0,1178	0,0001	0,0831	0,1178	0,0001	0,0923	1,2309	0,0005	0,0425
Os-Nat-10	0,0013	0,0000	0,6550	0,1176	0,0001	0,0775	0,1168	0,0001	0,0659	1,2315	0,0004	0,0297
Os-Nat-11	0,0013	0,0000	0,5842	0,1176	0,0001	0,0525	0,1168	0,0001	0,0796	1,2306	0,0003	0,0270
Os-Nat-12	0,0013	0,0000	0,6757	0,1177	0,0001	0,0734	0,1170	0,0001	0,0774	1,2304	0,0004	0,0307
Sample	$^{190}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	StErr	RSE	$^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	StErr	RSE	$^{192}\text{Os}/^{190}\text{Os}$	StErr	RSE			
Os-Nat-1	2,0117	0,0030	0,1479	3,1839	0,0044	0,1371	1,5829	0,0017	0,1087			
Os-Nat-2	2,0182	0,0031	0,1518	3,1767	0,0046	0,1452	1,5771	0,0019	0,1199			
Os-Nat-3	2,0332	0,0066	0,3225	3,1961	0,0109	0,3426	1,5727	0,0040	0,2554			
Os-Nat-4	2,0074	0,0021	0,1046	3,1621	0,0030	0,0952	1,5739	0,0014	0,0866			
Os-Nat-5	2,0123	0,0025	0,1244	3,1770	0,0044	0,1378	1,5768	0,0014	0,0879			
Os-Nat-6	2,0066	0,0010	0,0498	3,1597	0,0023	0,0737	1,5744	0,0008	0,0510			
Os-Nat-7	2,0188	0,0044	0,2194	3,1998	0,0062	0,1935	1,5840	0,0025	0,1604			
Os-Nat-8	2,0082	0,0013	0,0666	3,1698	0,0022	0,0682	1,5768	0,0007	0,0447			
Os-Nat-9	2,0188	0,0008	0,0399	3,1913	0,0010	0,0324	1,5804	0,0004	0,0279			
Os-Nat-10	2,0225	0,0007	0,0337	3,2037	0,0010	0,0306	1,5840	0,0004	0,0250			
Os-Nat-11	2,0218	0,0005	0,0262	3,2014	0,0009	0,0281	1,5833	0,0004	0,0223			
Os-Nat-12	2,0225	0,0006	0,0274	3,2013	0,0009	0,0272	1,5827	0,0003	0,0214			

StDev = Déviation Standard, RSD = Déviation standard relative, StErr = Erreur Standard, RSE = Erreur Standard Relative

ANNEXE 13: ANALYSES DES MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE ET DES  
ÉCHANTILLONS AU COURS DES TESTS DE « SPARGING »

Sample	Os(184)	StDev	RSD	Re(185)	StDev	RSD	Os(186)	StDev	RSD	Os(187)	StDev	RSD
ChrPt+-1b	9,36	3,78	40,33	2,14	1,86	87,04	702,40	64,27	9,15	782,87	77,31	9,88
ChrPt+-4b	29,50	9,23	31,29	0,80	1,18	147,64	2824,36	103,50	3,66	3065,64	97,90	3,19
ChrPt+-4c	26,90	7,29	27,11	0,94	1,01	107,42	2300,56	151,71	6,59	2444,00	160,03	6,55
ChrPt+-5	14,95	5,38	35,99	3,07	2,79	90,75	1161,89	84,32	7,26	1244,86	75,27	6,05
ChrPt+-6b	28,99	6,55	22,58	4,40	3,05	69,41	2427,89	147,18	6,06	2645,72	129,80	4,91
ChrPt+-7c	8,70	4,09	47,06	0,55	1,05	190,21	742,20	78,47	10,57	806,54	98,26	12,18
ChrPt+-8b	18,56	5,75	30,98	3,67	3,11	84,62	1676,10	78,65	4,69	1821,65	124,95	6,86
ChrPt+-9	123,25	25,31	20,54	1,48	1,80	121,94	11589,12	1995,65	17,22	12630,31	2180,11	17,26
ChrPt+-10	185,89	28,68	15,43	1,79	1,90	106,03	17273,56	1669,71	9,67	18801,28	1840,84	9,79
ChrPt+-11	143,06	15,17	10,61	1,79	1,78	99,61	13226,37	969,88	7,33	14383,90	1070,07	7,44
ChrPt+-12	1185,55	55,35	4,67	27,14	7,27	26,81	104281,90	2151,14	2,06	113385,61	2075,89	1,83
ChrPt+-13	46,44	10,91	23,49	11,22	5,48	48,78	1413,67	282,55	19,99	1507,42	302,50	20,07
WPR-1-5	52,18	10,33	19,79	0,82	1,18	145,35	4646,22	215,76	4,64	5765,04	269,02	4,67
WPR-1-6	74,22	12,98	17,48	1,04	1,25	119,57	6596,62	264,89	4,02	8064,30	322,28	4,00
WPR-1-7	63,28	12,03	19,01	1,28	1,62	127,29	5768,45	341,20	5,91	7016,27	349,38	4,98
WPR-1-8	252,16	22,36	8,87	17,30	7,09	41,00	21100,81	495,78	2,35	25660,44	626,74	2,44
WPR-1-9	308,73	26,37	8,54	17,08	5,15	30,15	27174,64	332,92	1,23	33067,11	460,40	1,39
LDI-1	59,25	11,63	19,63	12,24	6,06	49,53	2978,53	71,50	2,40	83425,53	774,65	0,93
LDI-1bis	52,14	9,85	18,89	8,94	4,51	50,43	3036,35	79,84	2,63	85015,62	588,94	0,69
LDI 2	230,98	21,60	9,35	8,89	4,38	49,25	20113,20	252,01	1,25	134944,63	1267,26	0,94
LDI 3	34,08	8,51	24,96	17,98	6,79	37,75	422,35	29,21	6,92	30515,67	268,14	0,88
LDI 4	172,15	18,61	10,81	15,43	5,32	34,50	14173,32	228,77	1,61	133401,53	1139,77	0,85
LDI 5	59,42	12,44	20,94	7,03	3,95	56,19	3524,55	76,34	2,17	38331,36	414,02	1,08
LDI 6	14,95	5,64	37,76	4,46	3,13	70,16	186,53	18,18	9,75	16506,63	195,73	1,19
LDI 7	44,31	9,12	20,59	8,83	4,84	54,85	2883,02	76,23	2,64	79183,95	697,32	0,88
LDI 8	299,47	24,78	8,28	8,27	4,71	56,93	26308,63	342,78	1,30	179968,60	1451,89	0,81
ST11G1	4,11	2,94	71,44	0,35	0,88	250,36	370,97	30,28	8,16	367,50	28,58	7,78
ST11G2	1,65	1,86	112,93	0,51	1,02	199,53	100,56	18,35	18,25	97,55	18,75	19,22
ST11J1	278,52	30,86	11,08	3,59	1,99	55,40	25046,88	2110,73	8,43	23996,59	1911,40	7,97
ST1J1	4,59	3,42	74,65	0,73	1,14	156,73	409,51	80,10	19,56	404,72	86,06	21,27

StDev = Déviation Standard, RSD = Déviation standard relative, StErr = Erreur Standard, RSE = Erreur Standard Relative

Sample	Os(188)	StDev	RSD	Os(189)	StDev	RSD	Os(190)	StDev	RSD	Os(192)	StDev	RSD
ChrPt+-1b	6023,36	498,65	8,28	7445,43	616,80	8,28	19433,97	1619,20	8,33	19168,18	1602,24	8,36
ChrPt+-4b	23913,79	603,35	2,52	29467,84	703,80	2,39	70438,48	1910,41	2,71	76201,22	2165,73	2,84
ChrPt+-4c	19267,06	1233,95	6,40	23879,69	1534,86	6,43	57046,71	3618,90	6,34	61711,04	3914,01	6,34
ChrPt+-5	9814,65	574,23	5,85	12103,54	698,72	5,77	29816,33	1613,30	5,41	31327,56	1815,27	5,79
ChrPt+-6b	20609,84	1027,76	4,99	25314,19	1348,43	5,33	58884,70	2966,83	5,04	65520,55	3317,76	5,06
ChrPt+-7c	6280,56	640,20	10,19	7713,84	766,84	9,94	12618,20	1222,02	9,68	19992,75	1972,66	9,87
ChrPt+-8b	14119,75	733,48	5,19	17347,12	947,07	5,46	28405,62	1495,28	5,26	44839,96	2341,29	5,22
ChrPt+-9	98707,41	17097,81	17,32	121716,37	21006,04	17,26	246590,45	42440,71	17,21	316045,14	54491,17	17,24
ChrPt+-10	146841,88	14404,90	9,81	180945,26	17742,12	9,81	377206,75	36935,03	9,79	469802,24	46056,03	9,80
ChrPt+-11	112169,25	8186,63	7,30	138240,48	10016,28	7,25	226936,39	16585,60	7,31	358912,06	26005,16	7,25
ChrPt+-12	884092,96	17583,41	1,99	1089397,79	21537,25	1,98	2267632,25	44787,50	1,98	2812128,92	55715,18	1,98
ChrPt+-13	11858,49	2412,14	20,34	14510,33	2812,95	19,39	36496,89	7138,30	19,56	37290,06	7269,84	19,50
WPR-1-5	39157,18	1881,43	4,80	47773,06	2260,84	4,73	78613,98	3553,96	4,52	123824,66	5622,17	4,54
WPR-1-6	56054,01	2567,73	4,58	69069,86	3013,07	4,36	139006,55	5915,90	4,26	178099,12	7459,51	4,19
WPR-1-7	48940,15	2481,27	5,07	60088,08	3327,71	5,54	115271,45	6284,99	5,45	155037,77	7895,21	5,09
WPR-1-8	179016,06	4044,21	2,26	221044,92	4962,74	2,25	467476,97	10360,08	2,22	572814,99	13032,08	2,28
WPR-1-9	231341,14	2181,83	0,94	285761,61	2759,87	0,97	614594,29	5846,09	0,95	742290,38	7111,42	0,96
LDI-1	25217,74	299,08	1,19	31073,49	410,66	1,32	60540,31	417,38	0,69	80799,16	732,63	0,91
LDI-1bis	25712,08	243,92	0,95	31736,89	281,74	0,89	61835,35	492,82	0,80	82403,93	539,36	0,65
LDI 2	171617,16	1399,76	0,82	211584,91	1696,65	0,80	359030,11	2636,60	0,73	550795,24	4099,04	0,74
LDI 3	3367,84	86,49	2,57	4163,82	96,96	2,33	18577,16	208,37	1,12	10713,19	151,80	1,42
LDI 4	120306,23	1025,79	0,85	148272,01	1192,98	0,80	256079,14	2014,15	0,79	385178,24	3019,92	0,78
LDI 5	29787,69	331,22	1,11	36676,12	348,60	0,95	67891,52	554,48	0,82	94998,53	730,52	0,77
LDI 6	1394,90	50,71	3,64	1773,97	58,97	3,32	12610,54	175,11	1,39	4522,44	114,99	2,54
LDI 7	24248,64	256,51	1,06	29891,51	344,08	1,15	56459,19	486,25	0,86	77687,28	675,26	0,87
LDI 8	224033,94	1700,43	0,76	275709,44	2160,22	0,78	466433,03	3723,42	0,80	716620,64	4672,73	0,65
ST1IG1	3183,61	108,96	3,42	3929,28	126,73	3,23	9315,74	305,00	3,27	10116,49	268,49	2,65
ST1IG2	827,10	93,31	11,28	1027,46	98,76	9,61	1833,17	193,57	10,56	2607,95	238,28	9,14
ST1IJ1	212258,46	17514,57	8,25	262402,11	21698,84	8,27	736590,95	60393,58	8,20	675638,96	56262,86	8,33
ST1J1	3537,31	646,63	18,28	4423,38	835,14	18,88	12369,59	2344,06	18,95	11398,86	2165,32	19,00

StDev = Déviation Standard, RSD = Déviation standard relative, StErr = Erreur Standard, RSE = Erreur Standard Relative

Sample	$^{184}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	StErr	RSE	$^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	StErr	RSE	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	StErr	RSE	$^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	StErr	RSE
ChrPt+-1b	0,0016	0,0001	5,8191	0,1168	0,0008	0,6605	0,1306	0,0013	0,9715	1,2354	0,0044	0,3549
ChrPt+-4b	0,0012	0,0001	4,3263	0,1183	0,0004	0,3698	0,1284	0,0005	0,3543	1,2331	0,0021	0,1713
ChrPt+-4c	0,0014	0,0001	3,9041	0,1188	0,0005	0,4053	0,1274	0,0005	0,4111	1,2409	0,0020	0,1600
ChrPt+-5	0,0015	0,0001	5,3308	0,1177	0,0008	0,6472	0,1270	0,0008	0,6071	1,2303	0,0037	0,2997
ChrPt+-6b	0,0014	0,0000	3,2659	0,1182	0,0006	0,4928	0,1283	0,0005	0,4116	1,2300	0,0026	0,2124
ChrPt+-7c	0,0014	0,0001	5,7587	0,1184	0,0008	0,6349	0,1294	0,0011	0,8438	1,2325	0,0038	0,3083
ChrPt+-8b	0,0013	0,0001	4,5002	0,1187	0,0007	0,5912	0,1287	0,0007	0,5193	1,2294	0,0025	0,2010
ChrPt+-9	0,0013	0,0000	0,9091	0,1173	0,0001	0,1087	0,1282	0,0001	0,0994	1,2337	0,0006	0,0454
ChrPt+-10	0,0013	0,0000	1,1975	0,1177	0,0001	0,1217	0,1282	0,0001	0,1103	1,2325	0,0006	0,0502
ChrPt+-11	0,0013	0,0000	1,0328	0,1179	0,0002	0,1442	0,1283	0,0002	0,1514	1,2322	0,0008	0,0666
ChrPt+-12	0,0013	0,0000	0,6768	0,1179	0,0001	0,0822	0,1284	0,0001	0,0698	1,2321	0,0005	0,0372
ChrPt+-13	0,0039	0,0001	3,4686	0,1201	0,0008	0,6542	0,1285	0,0007	0,5672	1,2372	0,0033	0,2648
WPR-1-5	0,0013	0,0000	2,8761	0,1184	0,0004	0,3645	0,1467	0,0004	0,2834	1,2251	0,0017	0,1392
WPR-1-6	0,0013	0,0000	2,4166	0,1181	0,0003	0,2836	0,1440	0,0004	0,2576	1,2323	0,0019	0,1503
WPR-1-7	0,0013	0,0000	2,8370	0,1187	0,0004	0,3054	0,1443	0,0004	0,2591	1,2347	0,0022	0,1759
WPR-1-8	0,0014	0,0000	0,7342	0,1179	0,0001	0,0814	0,1433	0,0001	0,0796	1,2342	0,0005	0,0396
WPR-1-9	0,0013	0,0000	0,6889	0,1175	0,0001	0,0718	0,1429	0,0001	0,0715	1,2348	0,0004	0,0342
LDI-1	0,0023	0,0001	2,8138	0,1179	0,0004	0,3089	3,3028	0,0053	0,1612	1,2318	0,0021	0,1715
LDI-1bis	0,0020	0,0000	1,5577	0,1180	0,0003	0,2287	3,3030	0,0029	0,0872	1,2342	0,0012	0,0980
LDI 2	0,0013	0,0000	0,7776	0,1173	0,0001	0,0931	0,7860	0,0004	0,0451	1,2323	0,0005	0,0390
LDI 3	0,0100	0,0003	2,7828	0,1256	0,0010	0,7712	9,0732	0,0246	0,2717	1,2380	0,0043	0,3463
LDI 4	0,0014	0,0000	0,8794	0,1178	0,0001	0,1147	1,1093	0,0005	0,0463	1,2320	0,0006	0,0469
LDI 5	0,0020	0,0000	1,7506	0,1182	0,0002	0,1756	1,2872	0,0012	0,0914	1,2313	0,0011	0,0913
LDI 6	0,0106	0,0003	3,1843	0,1331	0,0011	0,8624	11,8435	0,0378	0,3196	1,2783	0,0053	0,4178
LDI 7	0,0018	0,0000	1,7354	0,1188	0,0003	0,2367	3,2592	0,0029	0,0878	1,2323	0,0012	0,0978
LDI 8	0,0013	0,0000	0,6714	0,1176	0,0001	0,0790	0,8033	0,0003	0,0361	1,2312	0,0004	0,0322
ST11G1	0,0013	0,0001	10,4045	0,1168	0,0011	0,9132	0,1161	0,0014	1,2116	1,2325	0,0057	0,4621
ST11G2	0,0018	0,0003	16,4749	0,1199	0,0022	1,8710	0,1179	0,0026	2,2348	1,2210	0,0111	0,9091
ST11J1	0,0013	0,0000	1,2188	0,1179	0,0002	0,1339	0,1126	0,0001	0,1313	1,2355	0,0008	0,0685
ST1J1	0,0012	0,0001	5,9678	0,1157	0,0007	0,6103	0,1133	0,0008	0,7063	1,2383	0,0033	0,2629

StDev = Déviation Standard, RSD = Déviation standard relative, StErr = Erreur Standard, RSE = Erreur Standard Relative

Sample	$^{190}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	StErr	RSE	$^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	StErr	RSE	$^{192}\text{Os}/^{190}\text{Os}$	StErr	RSE
ChrPt+-1b	3,2266	0,0092	0,2861	3,1773	0,0091	0,2876	0,9840	0,0020	0,2041
ChrPt+-4b	2,9556	0,0053	0,1800	3,1945	0,0063	0,1957	1,0797	0,0012	0,1098
ChrPt+-4c	2,9633	0,0047	0,1580	3,2060	0,0049	0,1538	1,0819	0,0011	0,0977
ChrPt+-5	3,0235	0,0071	0,2343	3,1809	0,0077	0,2427	1,0515	0,0019	0,1828
ChrPt+-6b	2,8570	0,0052	0,1824	3,1843	0,0057	0,1786	1,1159	0,0013	0,1142
ChrPt+-7c	2,0110	0,0063	0,3115	3,1926	0,0080	0,2500	1,5831	0,0036	0,2285
ChrPt+-8b	2,0113	0,0043	0,2158	3,1687	0,0057	0,1788	1,5789	0,0027	0,1700
ChrPt+-9	2,4995	0,0010	0,0398	3,2018	0,0012	0,0385	1,2816	0,0004	0,0295
ChrPt+-10	2,5680	0,0012	0,0460	3,1985	0,0014	0,0444	1,2456	0,0004	0,0322
ChrPt+-11	2,0224	0,0012	0,0586	3,2016	0,0019	0,0587	1,5814	0,0007	0,0437
ChrPt+-12	2,5650	0,0006	0,0251	3,1808	0,0011	0,0344	1,2403	0,0003	0,0282
ChrPt+-13	3,1070	0,0066	0,2115	3,1722	0,0058	0,1842	1,0228	0,0017	0,1669
WPR-1-5	2,0093	0,0034	0,1684	3,1642	0,0046	0,1462	1,5768	0,0018	0,1127
WPR-1-6	2,4770	0,0036	0,1464	3,1749	0,0044	0,1373	1,2813	0,0014	0,1078
WPR-1-7	2,3667	0,0035	0,1470	3,1791	0,0050	0,1582	1,3417	0,0016	0,1223
WPR-1-8	2,6106	0,0008	0,0319	3,1994	0,0011	0,0345	1,2259	0,0003	0,0204
WPR-1-9	2,6562	0,0008	0,0314	3,2080	0,0009	0,0294	1,2077	0,0003	0,0210
LDI-1	2,4005	0,0044	0,1830	3,2077	0,0047	0,1470	1,3357	0,0014	0,1046
LDI-1bis	2,4049	0,0022	0,0921	3,2027	0,0026	0,0815	1,3314	0,0008	0,0595
LDI-2	2,0905	0,0007	0,0347	3,2092	0,0012	0,0366	1,5353	0,0004	0,0272
LDI-3	5,5124	0,0155	0,2813	3,1825	0,0096	0,3030	0,5768	0,0010	0,0300
LDI-4	2,1276	0,0009	0,0411	3,2015	0,0013	0,0395	1,5044	0,0005	0,0567
LDI-5	2,2816	0,0021	0,0899	3,1949	0,0028	0,0880	1,3987	0,0008	0,2364
LDI-6	9,0493	0,0279	0,3083	3,2388	0,0119	0,3686	0,3588	0,0008	0,0680
LDI-7	2,3253	0,0021	0,0886	3,2002	0,0028	0,0861	1,3756	0,0009	0,0240
LDI-8	2,0829	0,0006	0,0307	3,1987	0,0009	0,0296	1,5357	0,0004	0,3217
STI1G1	2,9274	0,0109	0,3710	3,1836	0,0111	0,3483	1,0889	0,0035	0,6531
STI1G2	2,1817	0,0178	0,8177	3,0959	0,0216	0,6978	1,4125	0,0092	0,0487
STI1J1	3,4714	0,0025	0,0717	3,1838	0,0025	0,0799	0,9170	0,0004	0,1599
STI1J1	3,4644	0,0068	0,1949	3,1923	0,0068	0,2117	0,9225	0,0015	0,1819

StDev = Déviation Standard, RSD = Déviation standard relative, StErr = Erreur Standard, RSE = Erreur Standard Relative

ANNEXE 14: DESCRIPTION ET COMPOSITIONS EN ÉLÉMENTS MAJEURS DES  
LAURITES EN INCLUSION DANS LES CHROMITES

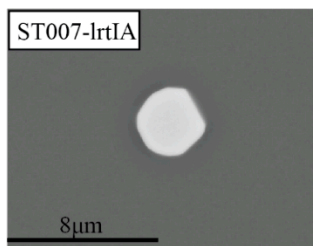
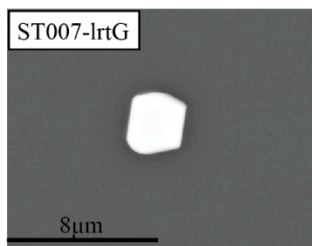
Sample	Site of interest	size (microns)	mineral association	S	Cr	Fe	Ru	Rh	Os	Ir
				wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
ST007A-lrtG	G	2.9x2.6	Cr	35,36	2,24	1,69	46,70	-	9,91	3,30
ST007A-lrtIA	Ia	3.4x3.0	Cr	36,39	1,60	1,26	49,46	-	7,44	4,18
ST010B1-lrtD	D	6.8x6.5	Cr/Rut/Sil	35,69	1,32	0,73	46,67	-	10,21	4,28
ST010B1-lrtI	I	2.7x1.5	Cr/NiS/Pn/IrS	-	-	-	-	-	-	-
ST010B2-lrtFA	Fa	7.6x6.0	Cr	35,95	1,27	0,75	46,73	-	10,26	5,31
ST010B2-lrtFC	Fc	4.3x2.8	NiS/Pn	36,03	1,71	1,27	46,48	-	9,81	4,04
ST010B2-lrtH	H	4.2x3.0	Cr	35,57	1,54	0,67	47,12	-	8,93	4,16
ST010B2-lrtLB	Lb	5.3x2.5	Cr/NiS/NiPdS/Sil	-	-	-	-	-	-	-
ST010B2-lrtM	M	1.9x1.7	Cr/Sil/Rut	-	-	-	-	-	-	-
ST010B3a-lrtB	B	5.7x3.2	Cr	36,33	1,48	0,94	48,88	-	8,40	3,52
ST010B3a-lrtE	E	4.0x2.5	Cr	-	-	-	-	-	-	-
ST010B3a-lrtH	H	3.8x3.8	Cr	36,35	1,64	0,64	48,12	-	8,91	5,63
ST010B4-lrtA	A	2.9x2.8	Cr	-	-	-	-	-	-	-
ST010B4-lrtE	E	6.7x3.4	Cr/PtPd?	36,35	1,64	1,22	47,25	-	9,37	5,13
ST009C1-lrtF	F	2.0x1.8	Cr/NiS/Rut	35,24	2,66	2,11	46,98	-	9,33	3,76
CoreE167-lrtA	A	6.7x4.2	Cr/Pt phases/Mil/Cpy	36,82	-	-	48,65	1,49	9,11	4,66
ST005E2-lrtC	C	5.2x5.0	Cr	36,52	1,45	0,82	48,12	-	6,84	5,77
ST011G1-lrtB	Bb	6.4x5.2	Cr	36,47	1,40	1,03	48,81	-	5,64	5,50
ST011G1-lrtE	E	4.3x4.0	Cr/Sil	36,57	1,58	0,97	49,69	-	5,43	5,09
ST011G1-lrtI	I	4.6x4.5	Cr	36,63	1,69	1,10	48,92	-	5,91	5,77
ST011G2-lrtI	I	5.4x5.4	Cr	37,17	1,57	0,88	51,85	1,87	4,28	3,15
ST011G2-lrtJ	J	5.3x3.7	Cr/Cpy	37,37	1,45	1,27	50,73	-	5,23	3,98
ST011G3-lrtB	B	3.5x3.2	Cr/Sil	36,56	1,71	1,22	50,21	-	6,32	3,23
ST011G3-lrtC	C b	5.3x4.4	Cr/Pn/Sil/Cpy	37,01	1,25	1,22	51,27	-	5,02	3,97
ST004G2-lrtD	D	2.3x2.0	Cr	-	-	-	-	-	-	-
ST004G2-lrtEB	Ea	2.3x2.4	Cr/Sil	-	-	-	-	-	-	-
ST004G2-lrtF	F	6.4x4.7	Cr	36,60	1,46	0,61	50,79	-	5,13	4,06
ST004G3-lrtC	C	7.5x6.6	Cr	36,97	1,05	0,61	50,72	-	6,01	4,13
ST004G3-lrtEB	Eb	5.1x4.3	Cr/Sil	37,96	1,05	1,13	51,02	-	4,74	4,34
ST004G3-lrtG	G	4.9x4.2	Cr	36,48	1,24	0,80	51,17	-	5,46	3,90
ST012G-lrtC	C	4.6x3.9	Cr/Sil	36,99	1,56	0,81	51,04	-	5,60	4,84
ST012G-lrtF	F	5.2x4.7	Cr/Sil	37,07	1,32	0,72	51,17	-	5,22	4,53
ST013H1-lrtC	C	5.0x4.6	Cr	36,24	1,13	0,71	48,24	-	8,59	5,14
ST013H1-lrtG	G	5.0x4.8	Cr	35,81	1,40	0,68	47,58	-	8,44	5,14
ST013H2-lrtC	C	4.6x1.3	Cr	-	-	-	-	-	-	-
ST013H2-lrtE	E	1.9x1.6	Cr	-	-	-	-	-	-	-
ST003H-lrtBA	Ba	4.6x4.6	Cr	36,44	1,58	0,90	48,37	-	9,01	4,34
ST003H-lrtBB	Bb	4.7x4.0	Cr	36,83	1,67	0,88	50,43	-	7,24	4,12
ST003H-lrtD	D	6.3x4.3	Cr	36,29	1,42	0,69	48,06	-	9,07	5,08
ST003H-lrtE	E	4.0x4.1	Cr	35,98	1,67	0,73	46,90	-	9,87	4,00
ST014I-lrtB	B	4.1x4.0	Cr/Bo	36,53	1,48	0,89	49,93	-	6,93	3,06
ST014I-lrtC	C	5.3x5.0	Cr/Sil	36,45	1,49	0,87	49,69	-	6,27	4,71
ST014I-lrtD	D	4.9x1.7	Cr/Pn/Cpy	-	-	-	-	-	-	-
ST014I-lrtE	E	7.4x6.5	Cr	36,36	1,27	0,97	48,43	1,47	6,26	4,32
ST001J1-lrtA	A	6.3x5.5	Cr	36,24	1,29	0,93	47,49	-	10,17	4,86
ST001J1-lrtC	C	11.3x4.0	Cr	36,66	1,36	0,76	48,50	-	8,07	4,70
ST001J1-lrtE	E	6.7x5.0	Cr/PtPdS/Cpy/Rut/Sil	36,31	1,59	1,25	49,43	-	7,45	3,01
ST001J2-lrtB	B	5.3x5.4	Cr	33,37	1,13	0,65	45,13	-	5,69	3,68
ST001Ba-lrtF	F	5.5x5.6	Cr	36,64	1,21	0,68	48,14	-	8,50	5,85
ST001Bb-lrtD	D	3.8x3.4	Cr	36,66	1,57	1,06	48,15	-	8,44	4,84
ST002K1-lrtA	A	4.9x3.2	Cr	35,91	1,73	1,22	46,84	-	7,55	5,38
ST002K1-lrtC	C	18x9	Cr/NiFeCuIrRhPtS/Bo/Pn/PtPdS	36,94	0,71	0,75	48,15	0,84	8,09	4,15
ST002K1-lrtD	D	6.1x3.1	Cr/PtS? Vein	36,44	1,34	1,15	46,02	2,46	7,40	5,16
ST002K1-lrtE	E	5.2x5.0	Cr/Bo rim	37,20	1,11	1,19	46,21	2,92	7,89	5,19
ST002K2-lrtE	E	4.6x4.4	Cr/PtRhCuS/NiFeCuRhS	36,77	1,42	1,13	47,95	2,20	7,04	3,74

- = Non déterminé, Cr = Chromite, Rut = Rutile, Sil = Silicate, Pn = Pentandite, Mil = Millérite, Cpy = Chalcopyrite, Bo = Bornite

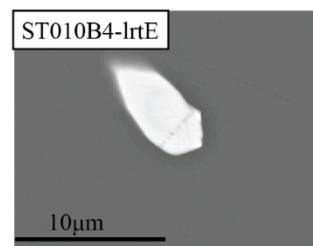
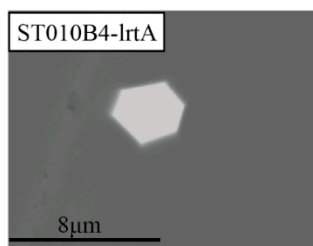
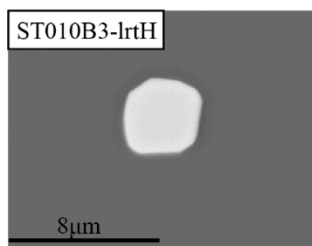
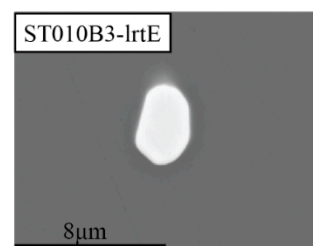
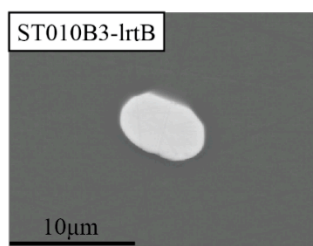
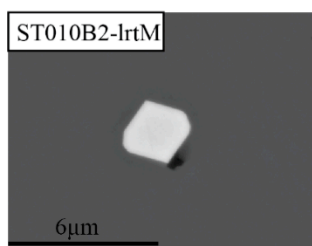
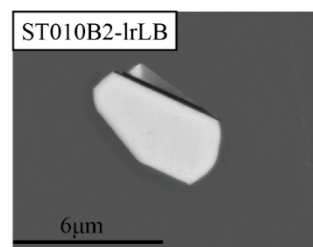
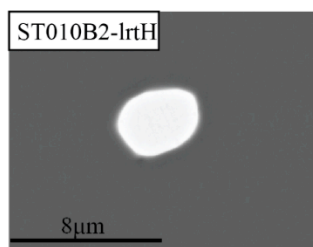
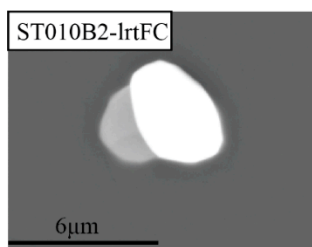
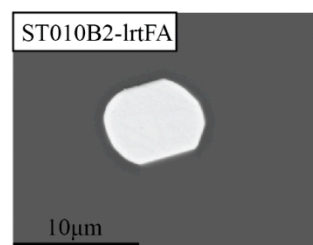
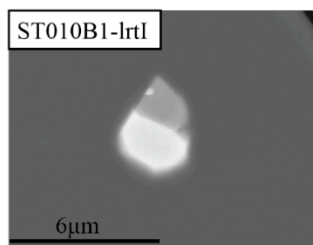
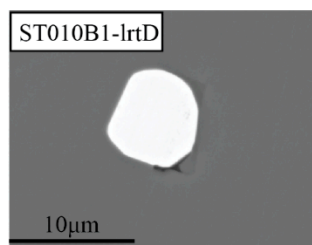


ANNEXE 15: IMAGES EN ÉLECTRONS RÉTRODIFFUSÉS DES LAURITES EN  
INCLUSION DANS LES CHROMITES

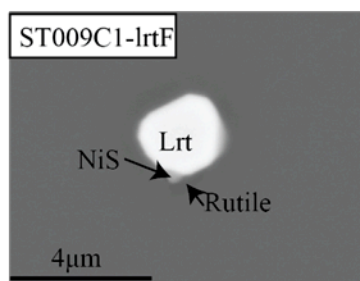
# A-Chromitite



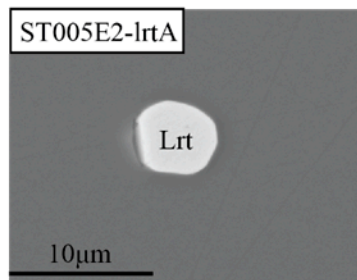
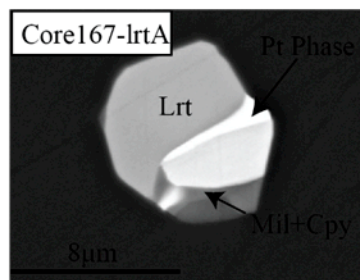
# B-Chromitite



### C-Chromitite

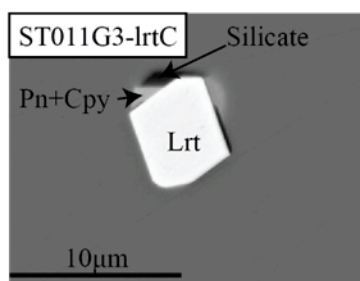
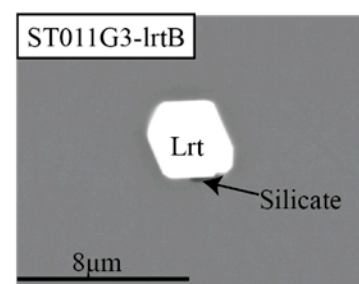
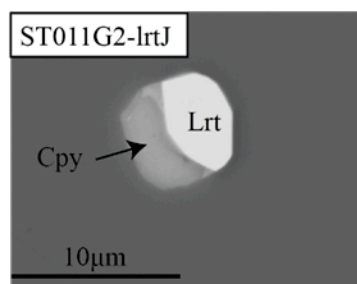
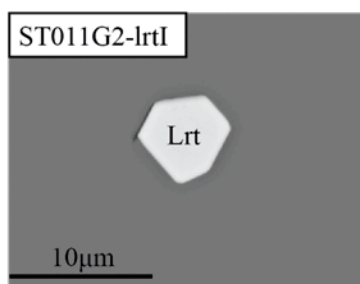
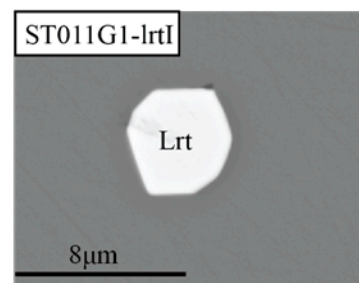
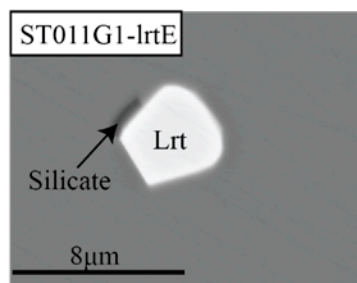
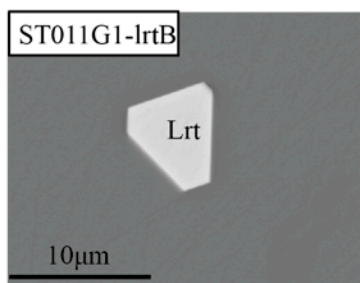


### E-Chromitite



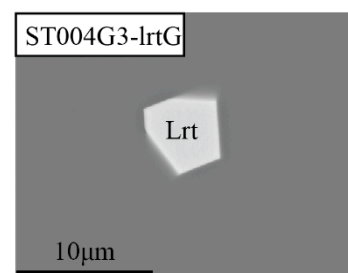
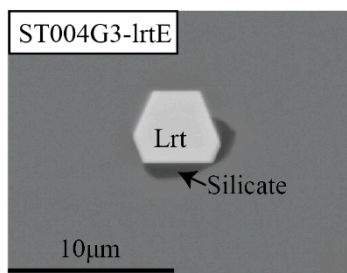
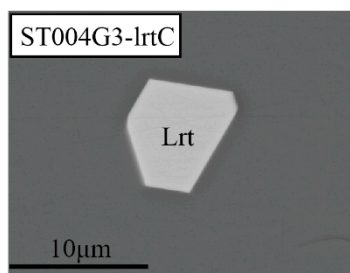
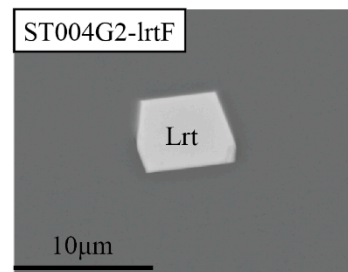
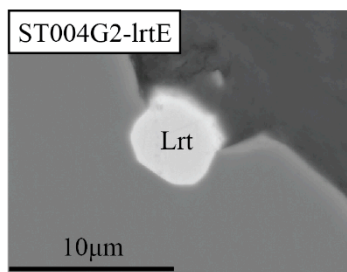
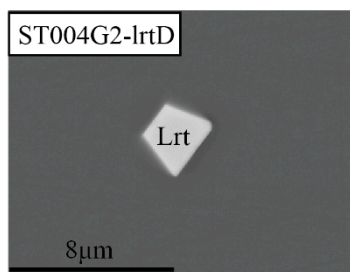
### G-Chromitite

*Mountain View*

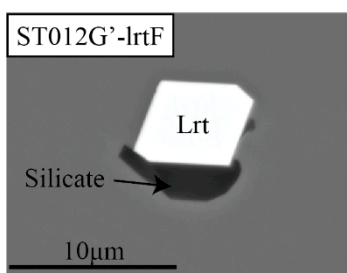
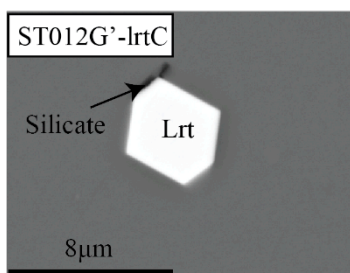


## G-Chromitite

*Benbow area*

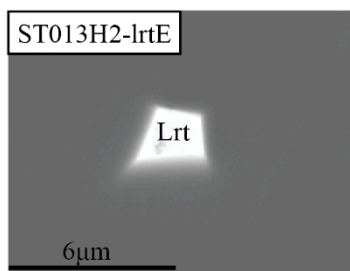
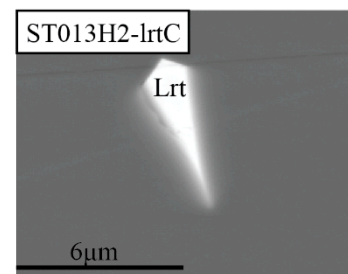
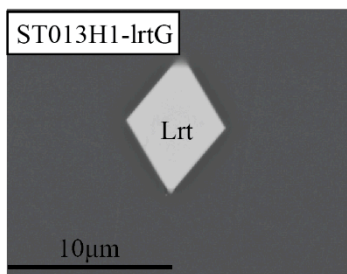
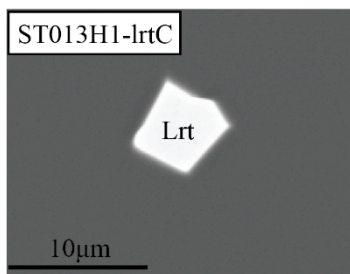


## G'-Chromitite



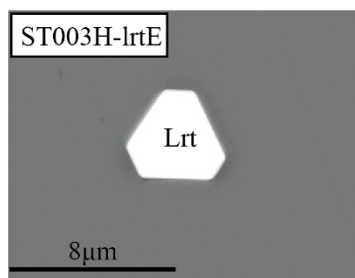
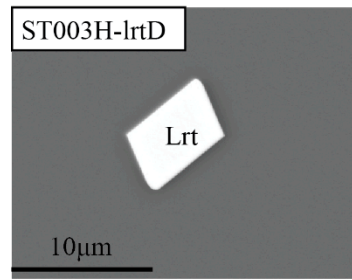
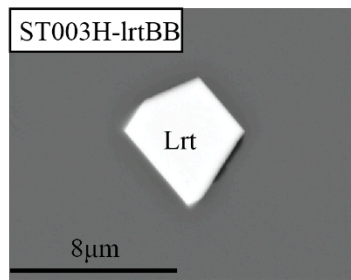
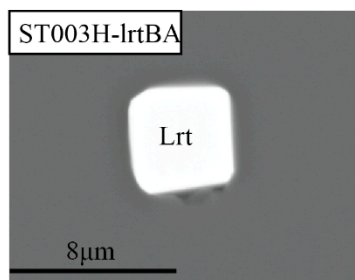
## H-Chromitite

*Mountain View*

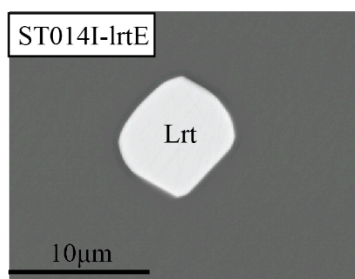
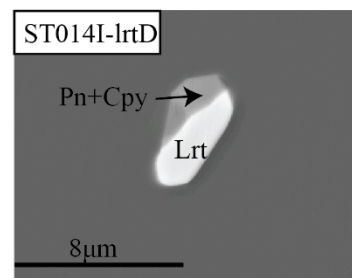
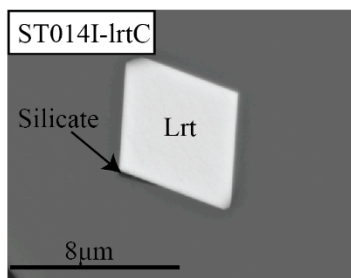
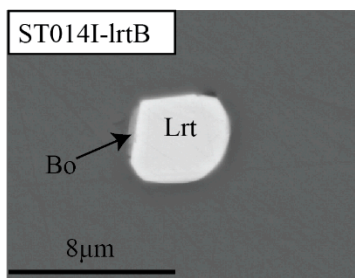


## H-Chromitite

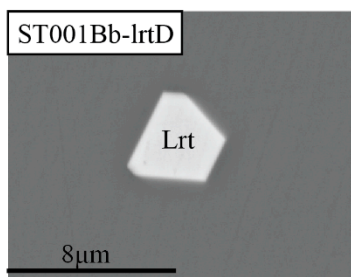
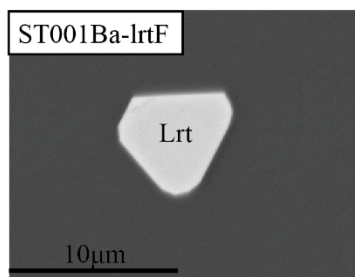
*Benbow area*



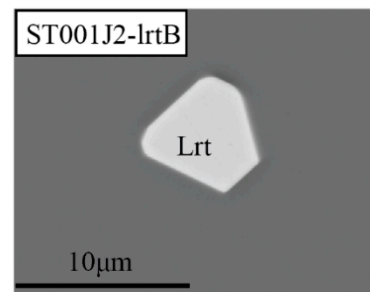
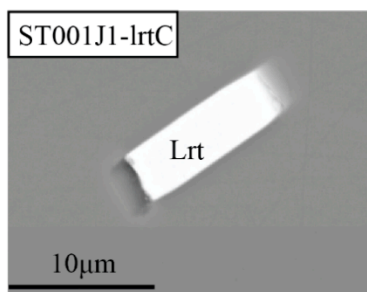
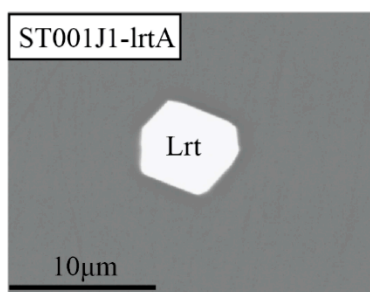
## I-Chromitite



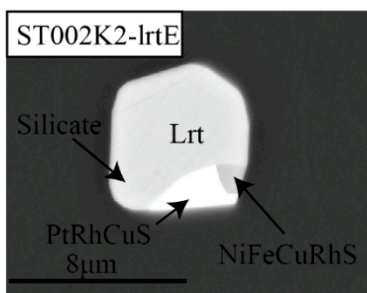
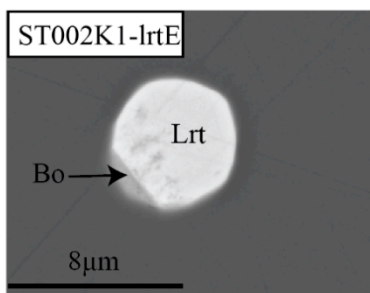
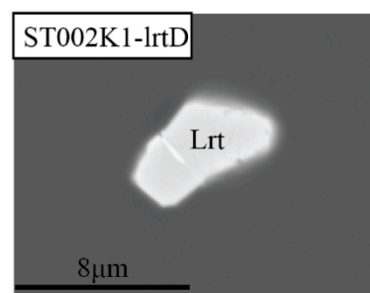
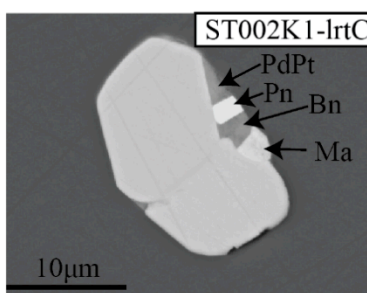
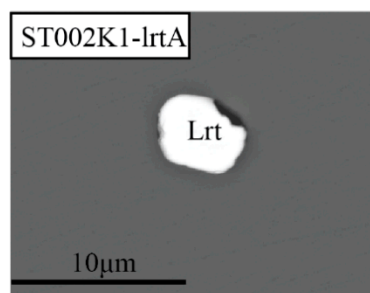
## J-Chromitite



## J-Chromitite



## K-Chromitite



ANNEXE 16: RÉSULTATS DES ANALYSES PAR LA-MC-ICP-MS DES LAURITES  
EN INCLUSION DANS LES CHROMITES

	$^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$		$^{190}\text{Os}/^{188}\text{Os}$		$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$		$^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$		Total Os (eV)		1SE
	ISE		ISE		ISE		2SE		ISE		1SE
ST007A-lrtG	3,1189	0,0290	1,9899	0,0110	0,1156	0,0015	0,0030	0,1228	0,0005	0,1054	0,0054
ST007A-lrtIA	3,1066	0,0700	1,9819	0,0069	0,1114	0,0009	0,0017	0,1206	0,0017	0,1347	0,0120
ST010B1-lrtD	3,0880	0,0340	1,9833	0,0014	0,1161	0,0004	0,0007	0,1202	0,0003	0,3770	0,0570
ST010B1-lrtI	3,0923	0,0380	1,9725	0,0033	0,1203	0,0012	0,0024	0,1226	0,0011	0,1324	0,0230
ST010B2-lrtFA	3,0572	0,0360	1,9814	0,0016	0,1163	0,0005	0,0009	0,1203	0,0002	0,3992	0,0270
ST010B2-lrtFC	3,0478	0,0054	1,9733	0,0007	0,1181	0,0003	0,0005	0,1201	0,0006	0,1422	0,0020
ST010B2-lrtH	3,0515	0,0250	1,9766	0,0093	0,1136	0,0006	0,0012	0,1190	0,0006	0,1147	0,0180
ST010B2-lrtLB	3,0974	0,0490	1,9773	0,0046	0,1183	0,0008	0,0015	0,1204	0,0016	0,1122	0,0170
ST010B2-lrtM	3,0840	0,0920	1,9978	0,0150	0,1154	0,0012	0,0024	0,1201	0,0048	0,0507	0,0073
ST010B3a-lrtB	3,0861	0,0650	1,9781	0,0056	0,1153	0,0013	0,0026	0,1214	0,0032	0,1404	0,0280
ST010B3a-lrtE	3,0519	0,0230	1,9820	0,0013	0,1157	0,0015	0,0030	0,1200	0,0008	0,1449	0,0087
ST010B3a-lrtH	3,0607	0,1500	1,9756	0,0015	0,1122	0,0014	0,0028	0,1206	0,0018	0,0758	0,0210
ST010B4-lrtA	3,0967	0,0450	1,9808	0,0033	0,1178	0,0008	0,0016	0,1193	0,0007	0,1698	0,0240
ST010B4-lrtE	3,0448	0,0300	1,9757	0,0050	0,1165	0,0008	0,0016	0,1210	0,0009	0,1783	0,0120
ST009C1-lrtF	3,0687	0,0320	1,9772	0,0210	0,1167	0,0016	0,0032	0,1253	0,0014	0,0449	0,0021
CoreE167-lrtA	3,0755	0,0220	1,9821	0,0012	0,1174	0,0003	0,0007	0,1199	0,0002	0,4245	0,0270
ST005E2-lrtC	3,0952	0,0290	1,9852	0,0034	0,1165	0,0006	0,0012	0,1197	0,0006	0,2130	0,0210
ST011G1-lrtB	3,0665	0,0270	1,9809	0,0026	0,1169	0,0004	0,0007	0,1201	0,0011	0,2826	0,0240
ST011G1-lrtE	3,0431	0,0330	1,9827	0,0023	0,1124	0,0010	0,0020	0,1219	0,0003	0,1432	0,0120
ST011G1-lrtI	3,0587	0,0680	1,9862	0,0039	0,1191	0,0016	0,0032	0,1187	0,0030	0,0873	0,0150
ST011G2-lrtI	3,0878	0,0900	1,9760	0,0050	0,1094	0,0010	0,0019	0,1211	0,0007	0,0923	0,0200
ST011G2-lrtJ	3,0946	0,0220	1,9828	0,0044	0,1107	0,0017	0,0034	0,1195	0,0005	0,1206	0,0074
ST011G3-lrtB	3,1139	0,0680	1,9829	0,0088	0,1172	0,0011	0,0022	0,1200	0,0011	0,1017	0,0110
ST011G3-lrtC	3,0922	0,0510	1,9776	0,0061	0,1125	0,0007	0,0015	0,1197	0,0013	0,1242	0,0180



	Fract	1SE	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{uncorr}}$	1SE	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	1SE	$^{194}\text{Pt}$	1SE	Pt/Os	1SE	$^{185}\text{Re}$	1SE
ST007A-IrtG	1,7040	0,3300	0,1116	0,0014	0,0040	0,0030	0,0000	0,0000	-0,0012	0,0003	0,0000	0,0000
ST007A-IrtA	2,1458	0,1800	0,1126	0,0015	0,0012	0,0009	0,0000	0,0000	-0,0001	0,0008	0,0000	0,0000
ST010B1-IrtD	2,2106	0,0980	0,1167	0,0005	0,0008	0,0005	0,0000	0,0000	0,0003	0,0001	0,0000	0,0000
ST010B1-IrtI	2,6807	0,1000	0,1186	0,0022	0,0017	0,0023	0,0000	0,0000	0,0003	0,0005	0,0000	0,0000
ST010B2-IrtFA	2,4917	0,0900	0,1163	0,0003	0,0001	0,0005	0,0000	0,0000	0,0002	0,0001	0,0000	0,0000
ST010B2-IrtFC	2,8345	0,2100	0,1169	0,0004	0,0012	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0000	0,0000
ST010B2-IrtH	2,6973	0,4600	0,1133	0,0009	0,0013	0,0023	0,0000	0,0000	-0,0003	0,0004	0,0000	0,0000
ST010B2-IrtLB	2,6308	0,2400	0,1202	0,0006	0,0019	0,0003	0,0000	0,0000	0,0003	0,0008	0,0000	0,0000
ST010B2-IrtM	2,0550	1,0000	0,1106	0,0036	0,0048	0,0032	0,0000	0,0000	0,0010	0,0007	0,0000	0,0000
ST010B3a-IrtB	2,5561	0,1600	0,1170	0,0008	0,0018	0,0009	0,0000	0,0000	0,0013	0,0014	0,0000	0,0000
ST010B3a-IrtE	2,6680	0,0640	0,1158	0,0007	0,0001	0,0013	0,0000	0,0000	0,0002	0,0002	0,0000	0,0000
ST010B3a-IrtH	2,9053	0,5900	0,1199	0,0007	0,0077	0,0020	0,0000	0,0000	0,0010	0,0003	0,0000	0,0000
ST010B4-IrtA	2,2583	0,3000	0,1169	0,0005	0,0014	0,0015	0,0000	0,0000	0,0002	0,0004	0,0000	0,0000
ST010B4-IrtE	2,7834	0,2000	0,1168	0,0008	0,0003	0,0004	0,0015	0,0006	0,0273	0,0120	0,0000	0,0000
ST009C1-IrtF	2,0952	1,3000	0,1170	0,0028	0,0003	0,0018	0,0000	0,0000	0,0032	0,0017	0,0000	0,0000
CoreE167-IrtA	2,1015	0,0320	0,1167	0,0002	0,0005	0,0003	0,0415	0,0170	0,4754	0,2600	0,0000	0,0000
ST005E2-IrtC	2,2640	0,1400	0,1178	0,0004	0,0012	0,0006	0,0000	0,0000	-0,0001	0,0001	0,0000	0,0000
ST011G1-IrtB	2,4249	0,1500	0,1167	0,0007	0,0002	0,0006	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0000	0,0000
ST011G1-IrtE	2,4680	0,1800	0,1151	0,0008	0,0027	0,0013	0,0000	0,0000	0,0006	0,0003	0,0000	0,0000
ST011G1-IrtI	1,9984	0,4100	0,1176	0,0002	0,0025	0,0014	0,0000	0,0000	-0,0009	0,0014	0,0000	0,0000
ST011G2-IrtI	2,1684	0,3500	0,1123	0,0014	0,0029	0,0011	0,0000	0,0000	0,0000	0,0015	0,0000	0,0000
ST011G2-IrtJ	1,9700	0,2200	0,1134	0,0008	0,0027	0,0013	0,0000	0,0000	-0,0001	0,0005	0,0000	0,0000
ST011G3-IrtB	2,1821	0,4200	0,1177	0,0014	0,0005	0,0011	0,0000	0,0000	0,0000	0,0012	0,0000	0,0000
ST011G3-IrtC	2,4410	0,2600	0,1137	0,0009	0,0012	0,0013	0,0001	0,0000	0,0015	0,0005	0,0000	0,0000

	$^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	ISE	$^{190}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	ISE	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	ISE	2SE	$^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	ISE	Total Os (eV)	ISE
ST004G2-lrD	3,0802	0,0780	1,9768	0,0140	0,1137	0,0017	0,0034	0,1213	0,0009	0,0506	0,0057
ST004G2-lrEB	3,0730	0,0300	1,9788	0,0026	0,1170	0,0009	0,0018	0,1210	0,0005	0,1125	0,0140
ST004G2-lrF	3,0621	0,0350	1,9799	0,0019	0,1126	0,0009	0,0018	0,1215	0,0007	0,1696	0,0110
ST004G3-lrC	3,0809	0,0270	1,9830	0,0018	0,1165	0,0006	0,0011	0,1200	0,0003	0,3623	0,0060
ST004G3-lrEB	3,0823	0,0410	1,9927	0,0035	0,1071	0,0006	0,0012	0,1204	0,0010	0,1038	0,0090
ST004G3-lrG	3,0630	0,0280	1,9848	0,0044	0,1143	0,0009	0,0018	0,1195	0,0009	0,1604	0,0210
ST012G-lrC	3,0965	0,0690	1,9661	0,0032	0,1139	0,0016	0,0032	0,1201	0,0008	0,1001	0,0150
ST012G-lrF	3,0855	0,0560	1,9759	0,0029	0,1133	0,0006	0,0012	0,1207	0,0005	0,1715	0,0079
ST013H1-lrC	3,0636	0,0290	1,9829	0,0014	0,1106	0,0003	0,0006	0,1199	0,0002	0,5107	0,0330
ST013H1-lrG	3,0915	0,0440	1,9872	0,0010	0,1103	0,0004	0,0007	0,1192	0,0003	0,2224	0,0360
ST013H2-lrC	3,0667	0,0190	1,9795	0,0036	0,1107	0,0015	0,0030	0,1197	0,0005	0,1095	0,0071
ST013H2-lrE	3,0638	0,0130	1,9836	0,0020	0,1111	0,0006	0,0012	0,1192	0,0003	0,2451	0,0210
ST003H-lrBA	3,0775	0,1200	1,9716	0,0078	0,1097	0,0008	0,0016	0,1165	0,0014	0,0931	0,0240
ST003H-lrBB	3,0512	0,0680	1,9766	0,0050	0,1112	0,0009	0,0018	0,1202	0,0007	0,1642	0,0290
ST003H-lrD	3,0689	0,0470	1,9903	0,0048	0,1088	0,0009	0,0017	0,1193	0,0009	0,1929	0,0380
ST003H-lrE	3,0731	0,0320	1,9839	0,0024	0,1091	0,0007	0,0014	0,1210	0,0006	0,2201	0,0120
ST0141-lrB	3,0848	0,0330	1,9731	0,0036	0,1106	0,0007	0,0014	0,1213	0,0015	0,1621	0,0170
ST0141-lrC	3,0773	0,0350	1,9778	0,0059	0,1148	0,0009	0,0019	0,1205	0,0004	0,1593	0,0160
ST0141-lrD	3,0803	0,0310	1,9858	0,0027	0,1116	0,0014	0,0028	0,1182	0,0010	0,1333	0,0081
ST0141-lrE	3,0509	0,0170	1,9797	0,0008	0,1161	0,0010	0,0020	0,1203	0,0004	0,2585	0,0150
ST001J1-lrA	3,0700	0,0330	1,9792	0,0028	0,1114	0,0006	0,0011	0,1205	0,0004	0,3273	0,0340
ST001J1-lrC	3,0728	0,0430	1,9889	0,0043	0,1107	0,0012	0,0024	0,1200	0,0007	0,1686	0,0290
ST001J1-lrE	3,1125	0,1000	1,9794	0,0058	0,1146	0,0016	0,0032	0,1195	0,0008	0,1896	0,0300
ST001J2-lrB	3,0829	0,0082	1,9833	0,0028	0,1126	0,0006	0,0012	0,1198	0,0004	0,3193	0,0170
ST001Ba-lrF	3,0906	0,0180	1,9786	0,0019	0,1134	0,0006	0,0013	0,1199	0,0003	0,3088	0,0350
ST001Bb-lrD	3,0790	0,0460	1,9802	0,0031	0,1131	0,0017	0,0034	0,1206	0,0005	0,1470	0,0190
ST002K1-lrA	3,0824	0,0760	1,9845	0,0025	0,1132	0,0012	0,0024	0,1203	0,0005	0,1952	0,0310
ST002K1-lrC	3,0448	0,0110	1,9846	0,0004	0,1132	0,0002	0,0004	0,1199	0,0001	0,6599	0,0650
ST002K1-lrD	3,0541	0,0190	1,9850	0,0015	0,1137	0,0008	0,0016	0,1202	0,0002	0,2582	0,0190
ST002K1-lrE	3,0832	0,0390	1,9803	0,0013	0,1143	0,0006	0,0013	0,1204	0,0003	0,3247	0,0140
ST002K2-lrE	3,0897	0,0410	1,9814	0,0042	0,1168	0,0012	0,0024	0,1211	0,0011	0,1070	0,0160

	Fract	ISE	<sup>187</sup> Os/ <sup>188</sup> Os <sub>uncon</sub>	ISE	<sup>187</sup> Re/ <sup>188</sup> Os	ISE	<sup>194</sup> Pt	ISE	Pt/Os	ISE	<sup>185</sup> Re	ISE
ST004G2-lrD	2,9847	0,8200	0,1155	0,0042	0,0018	0,0046	0,0000	0,0000	-0,0016	0,0022	0,0000	0,0000
ST004G2-lrEB	2,2457	0,1600	0,1168	0,0005	0,0003	0,0009	0,0000	0,0000	0,0004	0,0003	0,0000	0,0000
ST004G2-lrF	2,3763	0,0900	0,1141	0,0008	0,0009	0,0011	0,0000	0,0000	0,0007	0,0002	0,0000	0,0000
ST004G3-lrC	1,9409	0,1100	0,1161	0,0002	0,0004	0,0005	0,0000	0,0000	0,0003	0,0001	0,0000	0,0000
ST004G3-lrEB	1,7198	0,1300	0,1141	0,0009	0,0059	0,0015	0,0000	0,0000	-0,0001	0,0007	0,0000	0,0000
ST004G3-lrG	1,9008	0,2000	0,1133	0,0004	0,0002	0,0010	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0000	0,0000
ST012G-lrC	2,8271	0,2500	0,1123	0,0014	0,0016	0,0013	0,0000	0,0000	0,0004	0,0007	0,0000	0,0000
ST012G-lrF	2,3425	0,1800	0,1153	0,0004	0,0021	0,0004	0,0000	0,0000	0,0003	0,0006	0,0000	0,0000
ST013H1-lrC	2,4911	0,0410	0,1108	0,0001	0,0002	0,0002	0,0000	0,0000	0,0003	0,0001	0,0000	0,0000
ST013H1-lrG	2,1050	0,1200	0,1098	0,0003	0,0002	0,0006	0,0000	0,0000	0,0002	0,0002	0,0000	0,0000
ST013H2-lrC	2,2347	0,2000	0,1119	0,0010	0,0012	0,0014	0,0000	0,0000	0,0005	0,0003	0,0000	0,0000
ST013H2-lrE	2,1074	0,0980	0,1104	0,0004	0,0005	0,0006	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000
ST003H-lrBA	2,3347	0,2800	0,1138	0,0015	0,0041	0,0019	0,0000	0,0000	0,0001	0,0021	0,0000	0,0000
ST003H-lrBB	2,7960	0,2700	0,1123	0,0006	0,0009	0,0010	0,0000	0,0000	0,0004	0,0002	0,0000	0,0000
ST003H-lrD	2,4705	0,3700	0,1121	0,0011	0,0033	0,0012	0,0000	0,0000	-0,0002	0,0005	0,0000	0,0000
ST003H-lrE	2,3731	0,0640	0,1098	0,0004	0,0007	0,0007	0,0000	0,0000	-0,0001	0,0004	0,0000	0,0000
ST014I-lrB	2,5205	0,2100	0,1139	0,0010	0,0034	0,0016	0,0000	0,0000	0,0004	0,0002	0,0000	0,0000
ST014I-lrC	2,3376	0,1700	0,1147	0,0006	0,0001	0,0009	0,0000	0,0000	0,0002	0,0004	0,0000	0,0000
ST014I-lrD	2,1527	0,1900	0,1118	0,0007	0,0002	0,0011	0,0000	0,0000	-0,0001	0,0003	0,0000	0,0000
ST014I-lrE	2,4202	0,0620	0,1155	0,0004	0,0006	0,0008	0,0000	0,0000	-0,0001	0,0002	0,0000	0,0000
ST001J1-lrA	2,3115	0,0520	0,1123	0,0002	0,0008	0,0006	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000
ST001J1-lrC	1,8621	0,2700	0,1118	0,0009	0,0007	0,0007	0,0000	0,0000	-0,0004	0,0002	0,0000	0,0000
ST001J1-lrE	2,0565	0,2200	0,1148	0,0017	0,0001	0,0009	0,0317	0,0047	0,5258	0,0620	0,0000	0,0000
ST001J2-lrB	2,1620	0,1100	0,1127	0,0003	0,0001	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000
ST001Ba-lrF	2,0249	0,1000	0,1131	0,0003	0,0002	0,0006	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000
ST001Bb-lrD	2,3177	0,2400	0,1152	0,0010	0,0021	0,0012	0,0000	0,0000	0,0005	0,0006	0,0000	0,0000
ST002K1-lrA	2,2366	0,3000	0,1132	0,0004	0,0009	0,0014	0,0000	0,0000	0,0001	0,0004	0,0000	0,0000
ST002K1-lrC	2,2020	0,0320	0,1136	0,0001	0,0004	0,0002	0,0613	0,0110	0,2428	0,0340	0,0000	0,0000
ST002K1-lrD	2,3085	0,1300	0,1138	0,0002	0,0003	0,0009	0,0097	0,0036	0,1017	0,0360	0,0000	0,0000
ST002K1-lrE	2,3907	0,0680	0,1141	0,0002	0,0001	0,0005	0,0003	0,0002	0,0026	0,0016	0,0000	0,0000
ST002K2-lrE	2,3258	0,1600	0,1147	0,0010	0,0022	0,0014	0,0430	0,0086	1,2715	0,2200	0,0000	0,0000



## ANNEXE 17: RÉSUMÉ PRÉSENTÉ POUR LA CONFÉRENCE DU GÉOTOP

Présentation d'une photo-affiche à la conférence du Géotop du 3 au 5 Février 2012

Résumé soumis :

# **Étude du processus de formation des chromitites des intrusions litées par l'étude du couple isotopique Re-Os**

Laurène-Marie WAVRANT<sup>1,2</sup>  
Sarah-Jane Barnes<sup>1,2</sup>, Philippe Pagé<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Université du Québec à Chicoutimi*

<sup>2</sup>*Chaire de Recherche du Canada en Métallogénie Magmatique*

Le sujet principal de cette thèse est d'adapter et de tester dans notre laboratoire une méthode de dosage du Re-Os. Ce système isotopique est utilisé dans le but de dater les horizons de chromitites des grandes intrusions litées et d'étudier leur processus de formation. De nombreuses études sur la géochimie des éléments majeurs, éléments en traces et compositions isotopiques des couples Rb-Sr, Sm-Nd et Re-Os ont été réalisées sur les roches totales des chromitites afin de comprendre leurs processus de formation. Cependant, le mode de mise en place des chromitites demeure mal compris. L'objectif de cette thèse est de préciser les mécanismes impliqués dans la formation des chromitites. Pour cela, nous proposons d'étudier le couple isotopique Re-Os sur des concentrés de grains de chromites provenant de chromitites de trois complexes intrusifs majeurs : les Complexes de Bushveld (Afrique du Sud), du Stillwater (Montana, États-Unis) et le Great Dyke (Zimbabwe).

Deux hypothèses principales sont proposées pour expliquer l'origine des chromitites : Soit celles-ci se sont formées à la suite d'un mélange de magma primitif et d'un magma plus évolué, ou suite à la contamination du magma primitif par les roches crustales. Dans ces intrusions litées, de fortes teneurs en EGP (Éléments du Groupe du Platine : Ru, Rh, Pd, Os, Ir et Pt) sont associées aux horizons de chromitites et portent à croire que la chromite joue un rôle important dans la concentration des EGP en général.

Les roches riches en chromite peuvent donc montrer des concentrations importantes en Os rendant l'utilisation du système isotopique Re-Os tout à fait approprié pour les dater et mieux comprendre leur origine. En effet, la particularité de ce couple réside dans le comportement compatible de l'Osmium et incompatible du Rhénium. Le rapport élémentaire Re/Os subira donc un fort fractionnement lors de la formation des magmas, d'où la production de rapports isotopiques radiogéniques par rapport au manteau, selon la loi de désintégration radioactive. Ainsi le système isotopique Re-Os est un outil puissant pour le traçage de matériaux crustaux

## ANNEXE 16 : RÉSUMÉ PRÉSENTÉ POUR LES 4ÈMES JOURNÉES DE LAUNAY

Présentation d'une photo-affiche aux 4èmes Journées de Launay (Montréal, Canada) du 8  
au 9 Mai 2012.

Résumé soumis :

## **Processus de formation des chromitites dans les intrusions litées par l'étude du couple isotopique Re-Os**

Laurène-Marie Wavrant<sup>1,2</sup>, Sarah-Jane Barnes<sup>1,2</sup>, Philippe Pagé<sup>1,2</sup>.

1: Chaire de Recherche du Canada en Métallogénie Magmatique

2: Université du Québec à Chicoutimi.

Le Cr constitue un élément en trace dans le manteau (~ 2000 ppm) et dans les magmas (~ 5000-1000 ppm) alors que le Cr est le principal composant des chromites. Les horizons de chromites (chromitites) présentent de fortes concentrations en Cr par rapport au manteau. L'enrichissement en Cr nécessaire à la formation des horizons de chromites n'a pas encore été élucidé. Le mode de formation des chromitites fait encore débat et les différentes études réalisées à ce sujet sont encore discutées.

Les chromitites sont présentes dans deux contextes géologiques: soit en contexte océanique (chromitites d'ophiolites) soit dans un contexte continental (chromitites des intrusions litées). L'objectif de cette étude sera d'étudier les chromitites d'intrusions litées. Dans ces intrusions litées, de fortes teneurs en EGP (Éléments du Groupe du Platine : Ru, Rh, Pd, Os, Ir et Pt) sont associées aux horizons de chromitites et portent à croire que la chromite joue un rôle très important dans la concentration des EGP en général, et de l'Os, de l'Ir et du Ru en particulier (I-EGP = EGP du groupe de l'Ir). Ces I-EGP sont présents sous forme de Minéraux du Groupe du Platine (MGP: principalement la laurite (Ru, Os)<sub>2</sub>) inclus dans les chromites.

La présence d'I-EGP dans les chromites des chromitites des larges intrusions litées nous permettra d'utiliser le couple Re-Os. Le fractionnement de ces deux éléments, par le comportement compatible de l'Os et incompatible du Re, va produire des rapports isotopiques très radiogéniques par désintégration radioactive lors des processus de fusion.

Une hypothèse permettant d'expliquer la formation des niveaux riches en chromites est la sur-saturation en Cr due à un changement de compositions des magmas. Deux processus peuvent être à l'origine de ces variations: 1) un mélange entre un magma résiduel et un magma primitif injecté dans la chambre magmatique ou 2) un processus de contamination du magma primitif par la croûte continentale. La nature du processus impliqué pourra être vérifiée avec l'étude des compositions isotopiques d'Os (<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os) qui, en cas de contamination crustale, seront radiogéniques par rapport au manteau (<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os supérieur au <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os mantellique).

Quelques études ont été réalisées sur certains niveaux riches en chromites des intrusions litées des complexes du Bushveld (Afrique du Sud), du Stillwater (États-Unis) et du Great Dyke (Zimbabwe). Les rapports initiaux des chromitites du complexe de Bushveld sont radiogéniques par rapport au manteau alors que les rapports initiaux du complexe du Great Dyke et du Stillwater varient peu et sont proches des rapports mantelliques. Les compositions isotopiques en <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os de concentrés de chromites provenant des horizons de chromites issus de différentes intrusions litées seront analysées au cours de cette étude.



## ANNEXE 19: RÉSUMÉ PRÉSENTÉ POUR LE 12TH SGA BIENNIAL MEETING

Présentation d'une photo-affiche au 12th SGA Biennial Meeting (Uppsala, Suède) du 12 au

15 Aout 2013

Résumé soumis :

# Sparging Os into plasma source mass spectrometers: preliminary isotopic ratio of chromite

Laurène-Marie Wavrant, Sarah-Jane Barnes, Dany Savard, Philippe Pagé

Département des Sciences de la Terre, Université du Québec à Chicoutimi (UQAC), Chicoutimi, QC, Canada, G7H 2B1

André Poirier

Geotop Research Center, Université du Québec à Montréal (UQAM), C.P. 8888, Succ. Centre-Ville, Montréal, QC, Canada, H3C 3P8

**Abstract.** Results of preliminary tests for rapid determination of Os concentrations and Os isotopic ratios using isotope dilution ICP-MS and HR-ICP-MS combined with HPA (High Pressure Asher) digestion are presented. With this method, volatile  $\text{OsO}_4$  is directly transferred to the ICP-torch via a flux of Ar gas bubbling into the solution (sparging). Three kinds of tubing to introduce Ar into the Os solution were tested: 1) A single 3.2 mm PFA tubes, 2) Four 0.8 mm PFA tubes and 3) A single 3.2 mm PFA tubing with holes and enclosed at the extremity in the sample solution. Sparging Os does not require any chemical separation prior to analysis which is a noticeable advantage. Sparging Os also reduces the washout time to c.a. 15 minutes between samples. Osmium concentrations determined by sparging of two reference materials (ChrPt+: a chromite powder, and WPR-1: a peridotite powder) are comparable with their published values. For the determination of  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  isotopic ratios, preliminary results are promising. However, some adjustments must be done to improve the precision and accuracy of the analyses which are affected by the signal stability during analysis, such as a digestion of chromite powder for 15h by HPA and the use of freshly digested sample solutions. The sparging method is expected to be a powerful and efficient tool for determining osmium isotopic ratios of chromite concentrate powders from layered intrusions.

**Keywords.** Osmium isotopic ratio, sparging method, isotope dilution, HR-ICP-MS, geochemical reference material

## 1 Introduction

Osmium isotopic ratios are a unique tool in ore deposit research due to the affinity of Re and Os for sulphide minerals. Osmium is present in PGM (Platinum-Group Mineral) such as laurite ( $(\text{Ru},\text{Os})\text{S}_2$ ) which may occur as inclusions in chromite. The Re-Os isotopic system is a powerful tool for determining the origin of chromite. The aim of this study is to completely digest chromite powder and to develop a rapid method for determining their Os isotopic ratios.

The use of the Os isotopic system is constrained by the complex and time consuming chemistry required to separate and purify Os (Birck et al. 1997). Another limitation of the classical technique of Os isotopic measurement is the length of time it takes for analysis by negative thermal ionization mass spectrometry (N-TIMS). The development of inductively coupled plasma source in mass spectrometry is an alternative ionization mechanism. The main advantage of the ICP-MS is the theoretically simpler sample preparation and the shorter

analysis time than for N-TIMS (i.e. not slow heating-up procedure). Rhenium concentrations and other PGEs can also be determined by ICP-MS (Savard et al., 2010). Classical determination of Re cannot be achieved by N-TIMS easily because of common Re contamination in the source and thus often require the use of another instrument such as ICP-MS. Lichte et al. (1986) and Dickin et al. (1988) have tried using ICP-MS to determine Os isotopic ratios but their methods were hampered by memory effects. One way to solve the memory effect problem is the use of the sparging method in which volatile osmium goes directly in the ICP glass torch (Russ et al. 1987, Hirata et al. 1989, Gregoire, 1990, Hassler et al. 2000, Norman et al. 2002, Nozaki et al. 2012). Because a number of sample preparation steps (such as Os extraction, micro-distillation and filament loading) can be completely omitted and if the presented method proves effective for geological materials, the quantity of samples analysed could be increased by several fold over those that have been analysed by N-TIMS.

High Resolution (HR)-ICP-MS (double-focussing sector field) with high mass resolution has great potential to determine Os isotopic ratios with high precision. Our goals are: 1) to ensure efficient chromite dissolution by HPA and 2) to increase the sample throughput while preserving high precision.

## 2 Methodology and materials

Osmium concentrations and Os isotopic ratios were determined for two rock powder reference materials (ChrPt+ and WPR-1). ChrPt+ is a chromite powder from the Unst ophiolite of Shetland Island (N Scotland) provided by the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Nancy (France) and its Os concentration is published (e.g. Bedard et al., 2005). The second reference material selected was WPR-1, a peridotite from the Wellgreen Intrusion of British Columbia, provided by CCRMP of Ontario (Canada). Both Os concentration and Os isotopic ratios are published (e.g. Morcelli et al., 2004, Meisel and Moser, 2004, Schaefer et al., 2010).

### 2.1 Equipment

Samples were digested at LabMaTer at the Université du Québec à Chicoutimi (UQAC) by High Pressure Asher (HPA-S; Anton Paar, Graz, Austria). A first set of test runs of the reference materials was performed by ICP-

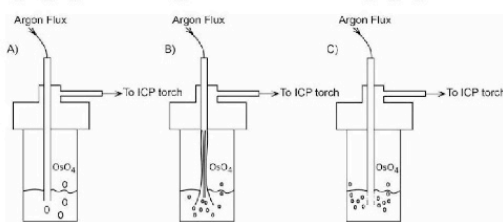
MS Quadrupole (Agilent Technology 7700x) at LabMaTer, UQAC. Another set of analyses was carried out at GEOTOP, Université du Québec à Montréal (UQAM) on a HR-ICP-MS (Nu Instruments Attom).

## 2.2 Sample Preparation

Between 0.5g and 1g of powders were digested in 50mL quartz vessels by HPA in a mixture of 3mL HCl and 5 mL HNO<sub>3</sub>. A spiked solution enriched in <sup>190</sup>Os was added to some of the samples prior to digestion to determine the Os concentration by isotopic dilution (Savard et al., 2010). Digestion at high temperature (300°C) and high pressure (120 bars) was processed carried out for 4 h 30 min or 15 hours. Solutions were then transferred to Savillex PFA beakers with a cap with two holes for PFA tubing (Fig.1) and diluted in deionized water.

## 3 Sparging Os

An essential aspect of the sparging method is that Os must be oxidized to its higher valence state Os (VIII) which is ensured by the use of inverse aqua regia during digestion. Argon gas was then bubbled into the sample solution allowing the osmium tetroxide (OsO<sub>4</sub>) to be extracted by the Ar flux into the ICP-torch (Fig. 1). Instrumental sensitivity was optimized by the sparging of an in-house standard solution containing 5 ng g<sup>-1</sup> of total Os, prepared from Os 1000mg/L standard solution (PlasmaCAL). A few mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was added to ensure oxidation. An important point to obtain the best signal intensity and stability is the Ar gas flow rate and its constant bubbling. With this intention, 3 different sparging tube configurations were tested (Fig.1).



**Figure 1.** Scheme for sparging setup. A) Single 3.2 mm (Inside diameter) PFA tube, B) Four 0.8 mm (Inside diameter) PFA tubes C) Single 3.2 mm (Inside diameter) PFA tube with holes and enclosed at the extremity. A 30 or 60mL Savillex PFA vial can be used with a cap with two holes for PFA tubing.

## 4 Results

During our analysis less than 30 counts per second were obtained on the <sup>185</sup>Re with ICP-MS and less than 10 counts per second with HR-ICP-MS, which implies negligible of direct interference from <sup>187</sup>Re on <sup>187</sup>Os (<0.1%). Between each analysis the apparatus was cleaned by a mixture of HCl and HNO<sub>3</sub> diluted in ultrapure water. For each sample analysis blank contribution was less than 1%.

## 4.1 Types of tubing

During the preliminary tests, three different tubing configurations were tested. The signals obtained and the isotopic ratio and uncertainty on measurement (2σ) for analyses of ChrPt+ sample solution from the same digestion with the different tubing are shown in Table 1.

	<sup>192</sup> Os CPS	<sup>187</sup> Os/ <sup>188</sup> Os	2σ
ICP-MS: 3.2 mm PFA tubing	88 800	0.1278	0.0201
ICP-MS: 4x0.8 mm PFA tubing	400 000	0.1303	0.0108
HR-ICP-MS : 3.2 mm tubing with holes	70 000	0.1299	0.0071

**Table 1.** <sup>192</sup>Os counts per second, <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os and uncertainties based on measurement of the same ChrPt+ digestion solution obtained with the three kinds of tubing.

First we used a simple 3.2 mm inside diameter tubing as described by Hassler et al. (2000). This set up produced individual, large bubbles that did not "flow" constantly thus leading to large signal instabilities. About 88,800 counts per second were obtained on <sup>192</sup>Os by ICP-MS. The second tubing tested was four small PFA tubes. With this arrangement the bubbles that formed were smaller and more abundant thus the stability and intensity observed on the <sup>192</sup>Os signal was significantly better in the ICP-MS. The third setting was tested only with the HR-ICP-MS and consists of a single, 3.2 mm PFA tube sealed by heating at the output, in which four holes at the extremity were drilled with a Dremel. About 70,000 CPS were obtained on the <sup>192</sup>Os which was lower than for four tubing configuration. However, with this set up the flow of bubbles observed was more regular and gave a much more stable signal and thus a better precision. This single-drilled tubing was not tested on the quadrupole ICP-MS.

## 4.2 Osmium concentration

Osmium concentrations were obtained by ID-ICP-MS or ID-HR-ICP-MS. For WPR-1 we obtained Os values between 14.45-14.75 ppb. The range of published values is from 12.5 to 19.4 ppb (e.g. Morcelli et al., 2004, Meisel and Moser, 2004, Schaefer et al., 2010). Our results are in good agreement with published value. Osmium concentration values obtained for ChrPt+ are between 1731 and 2312 ppb, published concentration varying between 1900 and 2110 ppb (Govindaraju, 1995 and Bédard et al. 2004). Variations observed for our Os concentration are probably due to the digestion time in HPA. Analysis of solution from 4h 30 min digestion times gave lower concentrations than for 15h digestion times, suggesting that for chromite an extended digestion time is necessary.

## 4.3 Osmium isotopic ratio

No Os isotopic ratios have been published for ChrPt+, however, O'Driscoll et al. (2012) has analysed Os isotopic ratios on chromite from the same ophiolitic complex of Unst, which varied between 0.125 and 0.129

- Potts PJ, Gowing C JB, Govindaraju K (1992) Preparation, homogeneity evaluation and cooperative study of two new chromitite reference samples ChrPt+ and Chr-Bkg. *Geostand. Newslett.*, 16 (1):81-108
- Ripley EM, Park Y-R, Lambert DD, Frick LR (2001) Re-Os isotopic variations in carbonaceous pelites hosting the Duluth Complex: implications for metamorphic and metasomatic processes associated with mafic magma chambers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65 (17) 2965-2978
- Russ G P, Bazan J M, (1987) Osmium isotopic ratio measurement by inductively coupled plasma source mass spectrometry *Anal. Chem.* 59 984-989
- Savard D, Barnes SJ, Meisel T, (2010) Comparison between Nickel-Sulfur Fire Assay Te Co-precipitation and Isotope Dilution with High-Pressure Asher Acid Digestion for the Determination of Platinum-Group Elements, Rhenium and Gold *Geostand. and Geoanal. Res.*, 34 281-291
- Schaefer B, Pearson DG, Rogers NW, Barnicoat A.C. (2010) Re-Os isotope and PGE constraints on the timing and origin of gold mineralisation in the Witwatersrand Basin *Chem. Geol.* 276 88-94

ANNEXE 20: RÉSUMÉ PRÉSENTÉ POUR LE 68TH GAC-MAC MEETING (JOINT  
ASSEMBLY WITH AGU AND CGU)

Présentation orale présentée au AGU-CGU-GAC-MAC joint assembly (Montréal, Canada)  
du 03 au 07 Mai 2015.

Résumé soumis :

**Extreme Variations in  $\gamma$ Os, on the Thin Section Scale in Laurites from Chromite Layers from  
Stillwater Complex: Implications for the Origin of Laurite and the Representativeness of  
Whole Rock  $\gamma$ Os.**

Wavrant. L.M., Barnes S.-J., Pagé. P., Pearson. N., Griffin. W.

The origin of massive chromite layers in large layered intrusions and their role in collecting Platinum-Group Element (PGE) is poorly understood. There have been a number of studies based on whole rock geochemistry and whole rock isotopic systems, including Re-Os, which conclude that contamination of a primary magmas with crustal component played a key role in the formation of the chromite layers.

The Re-Os isotopic system is particularly appropriate for examining the origin of PGE enrichment because Os is a PGE and is enriched in chromite layers. In the case of Stillwater Complex (Montana, U.S.A) chromite layers, the host of the Os is laurite which is generally enclosed in chromite. In order to eliminate contributions of alteration and metamorphism from interstitial phases, we applied a new approach based on Os isotopes in-situ analyses on laurite by LA-MC-ICP-MS. The  $\gamma$ Os obtained are variable, from sub-chondritic to radiogenic, and are surprisingly variable at the thin section scale ( $\gamma$ Os = -2 to 7) and raise question about the representativeness of  $\gamma$ Os from whole rock studies. These results imply mixing between at least two components. The first is chondritic to subchondritic and indicates a mantle derived source. The second is supra chondritic and implies a crustal component.

Three models may explain these results: the laurites represent i) transported residual mantle xenocrysts, ii) phenocrysts that have crystallized from magma variably contaminated “en route” to emplacement, iii) the products of Os and Ru diffusion from chromite into base metal sulfides. In this latter case unradiogenic composition may reflect chromite-derived signature whereas radiogenic composition could represent a sulfide-dominated component.

ANNEXE 21: RÉSUMÉ PRÉSENTÉ POUR LA PENROSE CONFERENCE (RED  
LODGE, MONTANA, É-U)

Présentation orale présentée à la Penrose Conference du 6 au 12 Août 2016

Résumé soumis

**Extreme Variations in  $\gamma$ Os, on the Thin Section Scale in Laurites from Chromite Layers from Stillwater Complex: Implications for the Origin of Laurite and the Representativeness of Whole Rock  $\gamma$ Os.**

Wavrant. L.M., Barnes S.-J., Pagé. P., Pearson. N.J., Griffin. W.L.

**Keywords:** *In situ* Re-Os isotopes, Laurite, Chromite, Layered intrusion, Stillwater Complex.

The origin of massive chromite layers in large layered intrusions and their role in collecting Platinum-Group Element (PGE) is poorly understood. There have been a number of studies based on whole rock geochemistry and whole rock isotopic systems, including Re-Os, which conclude that contamination of a primary magmas with crustal component played a key role in the formation of the chromite layers.

The Re-Os isotopic system is particularly appropriate for examining the origin of PGE enrichment because Os is a PGE and is enriched in chromite layers. In the case of Stillwater Complex (Montana, U.S.A) chromite layers, the host of the Os is laurite which is generally enclosed in chromite. In order to eliminate contributions of alteration and metamorphism from interstitial phases, we applied a new approach based on Os isotopes *in-situ* analyses on laurite by LA-MC-ICP-MS. The  $\gamma$ Os obtained are variable, from sub-chondritic to radiogenic, and are surprisingly variable at the thin section scale ( $\gamma$ Os = -2 to 7) and raise question about the representativeness of  $\gamma$ Os from whole rock studies. These results imply mixing between at least two components. The first is chondritic to subchondritic and indicates a mantle derived source. The second is supra chondritic and implies a crustal component.

Two models are considered to explain these results. The first model imply that sub-chondritic laurites originated from the mantle whereas supra-chondritic laurites originate from magma contaminated by assimilation from the surrounding crust in the Stillwater



Complex magma chamber. Alternatively, laurites are the products of Os and Ru diffusion from chromite into base metal sulfides. In this latter case, unradiogenic  $\gamma$ Os may reflect chromite-derived signature and the supra-chondritic  $\gamma$ Os the base metal sulfides signature.